



**Espacenet**

# Bibliographic data: JP 62036048 (A)

## GLASS FIBER FOR REINFORCING POLYMER MATERIAL

**Publication date:** 1987-02-17

**Inventor(s):** JIYOOJI BARENTAIN SANZERO; HAWAADO JIYON HADOSON; DEBITSUDO TOOMASU  
MERURE; BARUBUHATSUDORA DASU <sup>+</sup>

**Applicant(s):** PPG INDUSTRIES INC <sup>+</sup>

**Classification:**  
 - **international:** C03C25/10; C08J5/08; C09J167/00; C09J167/03; (IPC1-7): C03C25/02; C08J5/08  
 - **European:**

**Application number:** JP19860149333 19860625

**Priority number (s):** US19850748388 19850625

**Also published as:**

- JP 5007337 (B)
- JP 1797681 (C)

**Abstract not available for JP 62036048 (A)**

Last updated: 26.04.2011    Worldwide Database    5.7.22; 92p

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-36048

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 03 C 25/02  
C 08 J 5/08

識別記号

C E Z

庁内整理番号

Z-8017-4G  
7206-4F

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月17日

審査請求 有 発明の数 2 (全21頁)

⑮ 発明の名称 重合体材料補強用ガラス繊維

⑯ 特 願 昭61-149333

⑰ 出 願 昭61(1986)6月25日

優先権主張 ⑱ 1985年6月25日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 748388

㉑ 発 明 者 ジョージ バレンタイ アメリカ合衆国ノースカロライナ州チャーロットテ, ヘミン  
ン サンゼロ グフオード コート 9310

㉒ 発 明 者 ハワード ジョン ハ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ウィツテツカー, ドラ  
ドソン ストリート 202

㉓ 出 願 人 ピーピージー インダ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ピッツバーグ, ワン ビ  
ストリーズ, インコー ーピージー プレース(番地なし)  
ポレーテツド

㉔ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

重合体材料補強用ガラス繊維

2. 特許請求の範囲

(1) 複数のガラス繊維を有するガラス繊維系で、それらガラス繊維が、水溶性、分散性、或は乳化性であるポリエステルおよびエポキシ官能性を有するフィルム形成性重合体、有機官能カップリング剤、潤滑に有効な量の陽イオン性繊維潤滑剤、静電防止剤および水を含む水性化学的処理用組成物の乾燥残渣で表面の少なくとも一部が覆われているガラス繊維系において、

a. フィルム形成性重合体が一種以上のビスフェノールAポリエステルであり、

b. 有機官能カップリング剤が、カップリング剤として有効な量で、アクリロキシ含有カップリング剤及びメタクリロキシ含有カップリング剤からなる群から選択され、

c. 静電防止剤が水性処理用組成物の約0.05～約0.4重量%の量で存在している、アルコキシ部

分及び少なくとも約10の酸価を有する陽イオン性有機第四級アンモニウム塩であり、

d. 水が、水性化学的処理用組成物の全固形物を約1～30重量%の範囲にするような量で存在し、

しかも水性化学的処理用組成物が、本質的に無機静電防止剤を含まず、水性化学的処理用組成物のpHが約7より小さいことを特徴とするガラス繊維系。

(2) ビスフェノールAポリエステル フィルム形成性重合体の他に、フィルム形成性重合体系を形成するための水性エマルジョン中にビスフェノールAポリエステル重合体と混合されたエポキシ含有フィルム形成性重合体が存在することを特徴とする前記第1項に記載のガラス繊維系。

(3) ビスフェノールAポリエステル樹脂が内部的にエトキシ化で乳化されることを特徴とする前記第1項～第2項のいずれか1項に記載のガラス繊維系。

(4) ビスフェノールAポリエステルフィルム形

成性重合体が、第2図のNMR曲線を有するものであることを特徴とする前記第1項～第3項のいずれか1項に記載のガラス繊維糸。

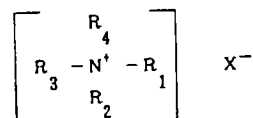
(5) ビスフェノールAポリエステル熱可塑性フィルム形成性重合体の水性エマルジョンが極性官能性及び約50重量%固形物の重合体エマルジョンについて10,000センチボアズより小さい当量粘度を有し、重合体1モル当たり平均1.5以下の脂肪族二重結合を有し、処理されたガラス繊維のポリエステルマトリックス重合体による濡れ性を調節するため、重合体が1モル当たり平均1.5の脂肪族二重結合を有する時、室温で乾燥したフィルムについてIR吸収率によって測定して0.1以下の脂肪族不飽和対芳香族不飽和の比を有し、水性化学的処理用組成物が約1重量%より少ない鎖伸長誘起反応物或は縮合誘起反応物を有することを特徴とする前記第1項～第4項のいずれか1項に記載のガラス繊維糸。

(6) 脂肪族不飽和対芳香族不飽和の比が0.09より小さいことを特徴とする前記第5項に記載のガラス繊維糸。

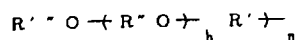
量%の範囲内の量で存在していることを特徴とする前記第1項～第9項のいずれか1項に記載のガラス繊維糸。

(11) 陽イオン性有機アルコキシ化第四級アンモニウム塩静電防止剤が第3図の赤外線分光光度曲線及び第1図のNMR曲線を示し、約10～約20の範囲の酸値を有する前記第1項～第10項のいずれか1項に記載のガラス繊維糸。

(12) 陽イオン性有機アルコキシ化第四級アンモニウム塩静電防止剤が式：



〔式中、 $R_1, R_2, R_3$ 及び $R_4$ の一つ以上の部分が同じか又は異なるアルコキシ部分で、メチレン基を有するか又はメチレン基を持たず、



( $R'$ はメチレン基( $CH_2$ )で、 $n$ は0～10又はそれ以上の整数であり、 $R''$ はエチレン基又はア

ラス繊維糸。

(7) ガラスが1.54～1.57の範囲の屈折率を有することを特徴とする前記第1項～第6項のいずれか1項に記載のガラス繊維糸。

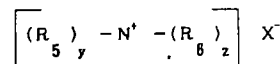
(8) ガラス繊維が、二酸化珪素55.8～55.9重量%、酸化カルシウム21重量%、酸化アルミニウム14.8重量%、酸化硼素5.2重量%、酸化ナトリウム1.4重量%、及びふっ素0.5～0.6重量%からなるガラス組成を有することを特徴とする前記第1項～第7項のいずれか1項に記載のガラス繊維。

(9) 有機カップリング剤がアクリロキシ化アルコキシシラン及びメタクリロキシアルキルアルコキシシラン及びそれらの加水分解生成物からなる群から選択され、水性処理用組成物の約0.1～約10重量%の量で存在していることを特徴とする前記第1項～第8項のいずれか1項に記載のガラス繊維糸。

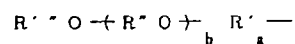
(10) 陽イオン性潤滑剤がベラルゴン酸を用いて作られたポリアミノアミド潤滑剤であり、その潤滑剤が水性処理用組成物の約0.05～約0.5重

ロビレン基又はそれらの混合物であり、 $b$ は1～10又はそれ以上の整数であり、 $R''$ は水素又は1～10個の炭素原子を有する低級アルキル基である)の如き末端アルコール性基を有するアルコキシ部分であることができ、基 $R_1, R_2, R_3$ 及び $R_4$ の四つより少ないものがアルコキシ基であり、残りの非アルコキシ基 $R_1, R_2, R_3$ 及び $R_4$ は1～30個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $X^-$ はどんなハロゲン化物イオンでもよい)を有することを特徴とする前記第1項～第11項のいずれか1項に記載のガラス繊維糸。

(13) 陽イオン性有機アルコキシ化第四級アンモニウム塩静電防止剤が式：



〔式中、 $R_5$ は



( $R'$ はメチレン( $CH_2$ )であり、 $a$ は1～5の整数であり、 $R''$ はエチレンで $b$ は2～8の整数で

あり、 $R^m$  は水素又はメチル基である)の如き同じアルコキシ部分であり、 $y$ は3又は4の整数であり、 $y=3$ の時、 $z=1$ であり、 $y=4$ の時、 $z=0$ であり、 $R_4$ は6～25個の炭素原子を有する長鎖アルキルであり、 $X^-$ は $Cl^-$ 又は $Br^-$ である]を有することを特徴とする前記第1項～第12項のいずれか1項に記載のガラス繊維糸。

(14) 水性化学的処理用組成物が糸硬化剤を含んでいることを特徴とする前記第1項～第13項のいずれか1項に記載のガラス繊維糸。

(15) 糸硬化剤がメラミンホルムアルデヒド樹脂で、水性化学的処理用組成物の少なくとも0.1重量%の量で存在することを特徴とする前記第13項に記載のガラス繊維糸。

(16) 複数のガラス繊維を有するガラス繊維糸で、それらガラス繊維が、水溶性、分散性、或は乳化性であるポリエステルおよびエポキシ官能性を有するフィルム形成性重合体、有機官能カップリング剤、潤滑に有効な量の陽イオン性繊維潤滑剤、静電防止剤および水を含む水性処理用組成物の乾

燥残渣で表面の少なくとも一部が覆われているガラス繊維糸において、

a. ガラス繊維が約1.54～1.57の範囲の屈折率を有し、二酸化珪素55.8～55.9重量%、酸化カルシウム21重量%、酸化アルミニウム14.8重量%、酸化硼素5.2重量%、酸化ナトリウム1.4重量%、ふっ素0.5～0.6重量% および酸化マグネシウム0.3重量%からなる組成を有し、

b. ガラス繊維の表面の少なくとも一部の上に存在する水性化学的処理用組成物の乾燥残渣が、

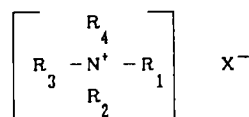
1) 第2図のNMR曲線を示し、エトキシル化によって内部的に乳化性にされており、約30,000～45,000の範囲の重量平均分子量を有し、約1.12の多分散指数と、水性化学的処理用組成物の固形物の主要部分を構成する約1.08の $M_z/M_v$ を有し、約50重量%固形物の重合体エマルジョンについて 10,000センチポイズより小さい当量粘度を有するビスフェノールAポリエステルフィルム形成性重合体の水性エマルジョン又は分散物で、しかも重合体1モル当たり平均約1.5より小

さい脂肪族二重結合の不飽和量を有し、ガラス繊維の熱可塑性重合体による濡れ性を改良するため、重合体が1モル当たり平均1.5の脂肪族二重結合を有する時、室温で乾燥したフィルムについてIR吸収率によって測定して約0.07以下の脂肪族不飽和対芳香族不飽和の比を有するエマルジョン又は分散物、

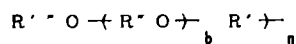
2) 水性化学的処理用組成物の約0.1～約10重量%の範囲の量で存在するアクリロキシ含有アーマタクリロキシープロピルトリメトキシ シランカップリング剤からなる群から選択された有機カップリング剤、

3) 少なくとも一種類の脂肪酸がペラルゴン酸である脂肪酸との縮合によって製造された部分的にアミド化されたポリアルキレンアミンであるポリアミノアミド陽イオン性潤滑剤である陽イオン性繊維潤滑剤

4) 式：



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ の一つ以上の部分が同じか又は異なるアルコキシ部分で、メチレン基を有するか又はメチレン基を持たず、

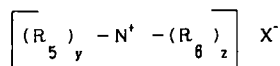


( $R'$ はメチレン基( $CH_2$ )で、 $n$ は0～10又はそれ以上の整数であり、 $R''$ はエチレン基又はプロピレン基又はそれらの混合物であり、 $b$ は1～10又はそれ以上の整数であり、 $R^m$ は水素又は1～10個の炭素原子を有する低級アルキル基である)の如き末端アルコール性基を有するアルコキシ部分であることができ、基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ の四つより少ないものがアルコキシ基であり、残りの非アルコキシ基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は1～30個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $X^-$ はどんなハロゲン化物イオンでもよい)

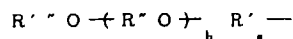
を有する陽イオン性有機アルコキシル化第四級ア

ンモニウム塩静電防止剤、及び

式：



(式中、 $R_5$ は



( $R'$ はメチレン( $CH_2$ )であり、 $a$ は1～5の整数であり、 $R''$ はエチレンで $b$ は2～8の整数であり、 $R''$ は水素又はメチル基である)の如き同ジアルコキシ部分であり、 $y$ は3又は4の整数であり、 $y=3$ の時、 $z=1$ であり、 $y=4$ の時、 $z=0$ であり、 $R_6$ は6～25個の炭素原子を有する長鎖アルキルであり、 $X^-$ は $Cl^-$ 又は $Br^-$ である)を有する陽イオン性有機アルコキシ化第四級アンモニウム塩静電防止剤、

からなる群から選択された、少なくとも10の酸価を有し、アルコキシ部分を有する陽イオン性第四級アンモニウム塩で、水性化学的処理用組成物の約0.05～約0.04重量%の範囲の量で存在する静電

防止剤、

5) 水性化学的処理用組成物の全固形物を約1～約20重量%の範囲にする量で存在する水、からなり、

しかも前記水性化学的処理用組成物が、本質的に無機静電防止剤を含まず、pHが約7より小さく、更にフィルム形成性重合体と縮合架橋反応を受け、鎖伸長誘起反応物或は縮合誘起反応物を本質的に含まない、

ことを特徴とするガラス繊維糸、

(17) 前記第1項～第6項のいずれか1項に記載の細断ガラス繊維を用いて補強された重合体マトリックスを製造する方法、

#### 4. 発明の詳細な説明

本発明は水性化学的処理用組成物で処理されたガラス繊維で、パネル(Panel)、特に半透明のパネルを製造する為の重合体マトリックスを補強するのに用いるのに理想的なガラス繊維に関する、

補強プラスチック工業では極めて多くの製品を製造するための重合体マトリックスを補強する為

に種々の形のガラス繊維を用いてきた。例えば、ガラス繊維は連続的及び細断した単繊維及び糸、マット、ロービング(roving)、織物及び不織布の形で重合体を補強する為に用いられてきた。熱可塑性及び熱硬化性重合体マトリックスは両方とも、薄板成型材料、肉厚物成型材料、射出成型生成物、噴霧成型生成物、及び同様な成型生成物の如き製品を製造するのに種々の形のガラス繊維で補強されて来た、

重合体補強物市場の為のガラス繊維を製造する際に、ガラス繊維は溶融された繊維化可能なガラス材料の入った炉に結合された套管などの装置から出た繊維化可能なガラス材料の溶融流から細くしたものである。ガラス繊維は、集まった単繊維を収集してパッケージ(Package)にする巻き取り器、或は繊維が集められて細断される前にそれら繊維を引張るローラーによって細くされる。ガラス繊維を製造する方法では、化学的処理用組成物が、繊維がガラス溶融流として細くされたすぐ後にそれらに適用される。化学的処理用組成物は通

常フィルム形成性材料カップリング剤及び潤滑剤を慣習的に含んでいる水性組成物である。化学的処理用組成物は、それらがガラス繊維又は糸の束に集められた時ガラス繊維の単繊維相互の摩擦を遅らせ、補強しようとする重合体マトリックスに対しそれらガラス繊維を相容性にする為に必要である。典型的には、化学的に処理されたガラス繊維はパッケージの形成は繊維が重合体マトリックスを補強するために用いられる前の細断された糸の形で乾燥される。透明或は半透明の補強されたプラスチック板のようなガラス繊維補強重合体マトリックスは、太陽集光器、天窓、照明器具の覆い、テラスの覆い、主要道路の標識及び記号、温室のガラス等の用途を有する。ガラス繊維補強物を有する半透明パネルの場合、ガラス繊維は他の補強された重合体生成物の場合に要求される通常のガラス繊維特性を超える特別な特性を持っていなければならない。例えば、ガラス繊維はパネルの清澄性或は耐候性を減ずるものであってはならず、ガラス繊維はパネル製造の際の適切な加工

性を持たなければならない。適切な加工性には良好な糸細断性、パネルを製造する際の糸同士が接着する傾向を小さくする性質、割り当てられた処理時間で重合体マトリックス中に糸が容易に分散する性質が含まれる。この技術分野で直面する非常に困った問題は、特定の種類のガラス繊維及び水性化学的処理用組成物の特定の成分を用いて必要な特性を得ることが出来にくいことである。ある場合には、この困難性は実際に互いに排他的ないくつかの特性になる。

本発明の目的は、ガラス繊維補強プラスチック、特に透明或は半透明ガラス繊維補強プラスチック板へ加工することが出来る化学的に処理されたガラス繊維を与えることである。

#### (本発明の要約)

ガラス繊維の表面の実質的部分に存在する水性化学的処理用組成物の乾燥残渣を有する本発明のガラス繊維は、重合体マトリックスを補強するのに良好な加工性を有し、良好な耐候性を有する硬化マトリックスを与える。

水性成分の大部分の量はフィルム形成性重合体からなり、有機カップリング剤及び潤滑剤はそれぞれカップリング及び潤滑を行なわせるのに有効な量で存在する。静電防止剤の静電防止に有効な量は水性処理用組成物の約0.05～0.4重量%の範囲にある。

本発明の広い態様として、水性処理用組成物は繊維化可能なガラス組成物から製造されたガラス繊維に適用され、それら繊維は切断された糸或は連続的糸の多層パッケージへ形成される。本発明の好ましい態様として、繊維化可能なガラス組成物は1.5495～1.5740の範囲の低い屈折率を有するガラス繊維をもたらすような材料からなっている。これらの下地処理された(sized)ガラス繊維は適当な重合体マトリックスを補強し、半透明、もし望むならば透明なガラス繊維補強重合体板を製造することが出来る。半透明のガラス繊維補強重合体板は、耐候性を損なわず明白には見えないガラス繊維を有する。

#### (本発明及び好ましい具体例の詳細な記載)

水性化学的処理用組成物は四種類の原則的な非水性成分を有する。一つの非水性成分は一種類以上の水溶性、分散性或は乳化性のビスフェノールAポリエステルフィルム形成性重合体で、それ単独或は、マトリックス重合体と相容性があり、それに可溶性のエポキシ含有フィルム形成性重合体との混合物の形になっている。他の非水性成分は一種類以上のアクリロキシ又はメタクリロキシ含有有機カップリング剤である。さらに別の非水性成分は一種類以上の陽イオン性単繊維潤滑剤、例えば、少なくとも一種類がベラルゴン酸である脂肪酸で部分的にアミド化(amidate)されたポリアルキレンイミンである。他の非水性成分は、一種類以上のアルコキシ部分を有する陽イオン性有機第四級アンモニウム塩である静電防止剤で静電防止に有効な量で存在する。前記組成物は本質的に無機静電防止剤及び水素化植物油を含まない。組成物中の水の量はガラス繊維を水性処理用組成物で処理出来るようにするような量である。更に、水性組成物は糸硬化剤を含むことが出来る。非水

ガラス繊維補強重合体マトリックスを製造する際、ガラス繊維は特定の特性を持っていなければならない。更に補強された重合体材料を、天窓、テラス覆い、主用道路標識及びしるし、照明器具の覆い及び装飾的フサード(facade)、太陽光集光器、温室窓等に用いられるもののような透明或は半透明の重合体板に製造される時、ガラス繊維は付加的な特性を持たなければならない。そのような製品を製造するためのそのようなマトリックス重合体に用いられるガラス繊維にとって必要な特性には、マトリックス重合体中の分散性のための良好な細断性、速やかに濡れるようにマトリックス重合体中への良好な可溶性、硬化した重合体板中の繊維の突起が少なく良好な消湿性を与えること及び硬化した重合体板に良好な耐候性を与えることが含まれる。ガラス繊維の束又は集めたガラス繊維の糸の形でのガラス繊維の細断性の為に、得られた束及び(又は)糸は、工業的に相互付着として一般に言及されている。糸同士の付着がないのが良い。そのようなガラス繊維束又は糸の特性

は、ガラス繊維の重合体マトリックスによる濡れを悪くする結果になるであろう。本発明のガラス繊維は不飽和ポリエステル及びエポキシの如きガラス繊維補強重合体材料の透明及び不透明な板を形成するのに用いるのに最も適している。

更に本発明の化学的に処理されたガラス繊維は、充てんされた系及び着色された系を含むどんな重合体マトリックスにも用いることが出来、この場合重合体マトリックスにガラス繊維が迅速に濡れることが望ましい。濡れ(Wet-out)は、マトリックス重合体がガラス繊維を包み、仮えあったとしても、硬化された繊維補強重合体材料全体を通して裸のガラスは極めてわずしか見えないことを意味する。ガラス繊維補強重合体マトリックスの製造中の濡れは、重合体マトリックスとガラス繊維との接触の見掛けの緊密さの尺度である。もしガラス繊維が、それらガラス繊維を重合体マトリックスへ加えた後、よく濡れないならば、それは最終的硬化された繊維補強重合体材料の加工性、硬化特性及び表面の性質に悪い影響を与えることが

ある。繊維補強重合体材料の板を処理する場合、細断されたガラス繊維系又は繊維の束の濡れは、細断されたガラス繊維を含む重合体マトリックスが処理工程で硬化される前に短時間のうちに起きなければならない。従って、細断されたガラス繊維系或は繊維の束の濡れの速度は、透明或は半透明の板のような製品を作る際の重要な条件である。細断されたガラス繊維系の濡れの速度が遅いと、繊維補強重合体材料の板を処理する際に不利になるであろう。又、本発明の化学的に処理された繊維は耐候性の繊維補強重合体板を作る際に最も適している。

本出願と同じ譲り受け人に譲渡された米国特許第4,110,094号に従って作られた市販の化学的に処理されたガラス繊維系製品は、ガラス繊維補強アクリルポリエステル製の板を製造するのに用いられていた。その板製品は良好な耐候性を持つが、透明性及びガラス繊維系の濡れ及びガラス繊維系どうしの付着について欠陥があることが見出されていた。化学的に処理されたガラス繊維系は、

一つ以上の未エステル化カルボキシル基及び一つ以上のエポキシを含むエポキシ樹脂と無水マレイン酸部分エステルとの反応生成物である 4,4'-イソプロピリデン ジフェノール ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、アロピレングリコール・酸化エチレン表面活性剤(F-108表面活性剤)、水素化コーンオイル(アレコ、"Pureco"油) ポリエチレン グリコール乳化剤(トリトン、"Triton" X-100)、オクチルフェノキシポリエチレン オキシエタノール、ポリビニル ピロリドン フィルム形成剤、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、酢酸、ガラス繊維潤滑剤としての脂肪酸アミン塩(エメリー、"Emery" 6717)及び約8.5±0.2%の範囲の固形物含有量を与えるのに十分な水からなる水性処理用組成物の乾燥残渣を持っていた。そのガラス繊維の為の処理用組成物は、ガラス繊維上の化学的処理物と重合体マトリックスの化学性との相互作用によって繊維補強重合体板の最終的性質に影響を与えることが推測された。多くの実験を行なった結果、それら成分の多くは

有利な効果と有害な効果との両方を与え、有害な効果の方が時々有利な効果をしのぐことが発見された。例えばメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン或はその加水分解生成物は補強重合体板に良好な耐候性を与える。残念なことに、このシランが化学的に処理されたガラス繊維の静電気発生の主な原因になっている。これら二つの効果は非常に顕著なので、耐候性は繊維及び糸に静電気発生をともなうことなく達成することが出来ない。更にサイジング配合物中のいくつかの他の成分は糸の濡れ性を低下し、糸の粘着性を増し、糸の細断性を低下し繊維補強板の透明性を減らすことが見出だされている。

ガラス繊維補強重合体マトリックスを製造する際の良好な濡れ性を有し、良好な細断性を有し、相互に付着する傾向が低下した化学的に処理されたガラス繊維を製造することに伴われ且つ良好な耐候性を持つのみならず良好な透明性を有するガラス繊維補強重合体マトリックスのパネルを製造するのに伴われる条件及び機能は、互いに密を与え

ないように関係づけることが出来ることが発見された。又、本発明のガラス繊維の乾燥残渣に特定の材料がないことが希望の特性を達成するのに必要である。

本発明の処理されたガラス繊維をもたらす水性処理用組成物中に存在するフィルム形成性重合体は重合体マトリックスと相容性があると共にそれに可溶性である。重合体マトリックスとはガラス繊維によつて補強されるその重合体である。相容性及び可溶性は、繊維とマトリックス重合体をよく接触させた時、処理されたガラス繊維が約10分より短い時間でマトリックス重合体に濡らされるようなものである。水性化学的処理用組成物の水溶性、分散性或は乳化性フィルム形成性重合体は、水及び溶剤の蒸発或は硬化で、限られた粘着性を持つ濡んだ半透明の膜を形成する重合体である。限られた粘着性を持つフィルム形成性重合体は水性処理用組成物の乾燥残渣に、限られた粘着性を与えるその特性に寄与する。水性処理用組成物の乾燥残渣のフィルムはエボン(Ebon)828樹脂

のようなエポキシ重合体のフィルムよりも粘着性の低い特性を有する。又、フィルムは韌性で、ガラス繊維の表面に殆んど連続的なフィルムを与える。そのようなフィルム特性を得るのに、処理されたガラス繊維の濡れ性を大きく減少させたり、或は処理されたガラス繊維で補強された重合体パネルの透明性に有害な悪影響を与えるようなことを犯すことはない。

粘着性制約型のフィルム形成性重合体を含む水性化学的処理用組成物によつて形成されたフィルムの性質は、ガラス繊維が1/4インチの長さに細断された時、約30 lb/in<sup>2</sup>より大きな見掛けの嵩密度をそれらに与える。見掛けの嵩密度試験は当業者に知られた方法によつて行なわれる。見掛けの嵩密度試験の例には次のような方法が含まれるがそれらに限定されるものではない。測定された重量の細断した糸を250mlメスシリンダーへ注入する。そのメスシリンダーを、オハイオ州モントペリア イースト・メインストリート43543のリッチモンド・マシーン・カンパニーからJ-M嵩密

度試験機として入手出来るような嵩密度試験機に取り付ける。試験機の計算機を、50タップに設定し、機械を始動させる。機械が止まった後、メスシリンダー中のガラス繊維の体積を読む。次にタップした後の体積の読みによつて細断糸の重量を割ることによつて見掛けの嵩密度を計算する。この数値に0.43をかけることによつてlb/in<sup>2</sup>で見掛けの嵩密度が得られる。

熱可塑性フィルム形成性重合体の水性エマルジョンは重合体1モル当たり約1.5より小さい脂肪族二重結合の脂肪族不飽和の平均値を有し、0.1を超えない脂肪族不飽和対芳香族不飽和の比を有するのが好ましい。その比は室温で空気或は真空中で乾燥したフィルムについてのIR吸収率によつて決定される。重合体が1モル当たり平均1.5の脂肪族二重結合を有する時、その比の値は0.1である。更に水性化学的処理用組成物はわずかな量の縮合架橋誘起反応物及び鎖伸長誘起反応物を有する。濡れの速度が遅い場合、熱可塑性フィルム形成性重合体の水性エマルジョンは比較的多量の脂

肪族不飽和及び0.1より大きな脂肪族不飽和对芳香族不飽和の比を有することができ、それらの量と比が高くなるに従つて濡れの速度は次第に遅くなる。

粘着性が制約された適当なフィルム形成性重合体の例にはポリエチレングリコールの如きポリアルキレンポリオールを使用することによつて外から乳化させたり或は内部的に乳化性の、ビスフェノールA、ブテンジオール或は無水マレイン酸或はマレイン酸及びアジピン酸から形成されたもののような水溶性、分散性或は乳化性のビスフェノールポリエステル重合体であるが、それらに限定されるものではない。好ましくはポリエステルは、約30,000〜約45,000の範囲の重量平均分子量及び約5〜約9の多分散性指数 $M_w/M_n$ を有する重合体についてはエトキシ化によつて内部的に乳化性にされる。好ましくは、この種のビスフェノールポリエステル粘着性制約重合体は水性化学的処理用組成物中の唯一のフィルム形成性重合体である。そのような重合体の例はイタリー コモのサ



ビッド(Savid)社によって製造された商標名ネオクシル(Neoxi)954として市販されているアルコキシ化ビスフェノールポリエステル樹脂の単一の水性エマルジョンである。ネオクシル954樹脂の性質は次のとおりである：外観ミルク状液体、固形物含有量 $48\pm 3\%$ 、 $\text{pH}$  3～5、23℃の粘度 $2000\pm 500\text{cps}$ 。ブテンジオール又はマレイン酸又は無水マレイン酸によってそのような重合体へ導入された脂肪族不飽和は重合体1モル当たり1.5以下の二重結合の脂肪族不飽和をもたらしべきである。脂肪族不飽和对芳香族不飽和の比は0.1より小さく、好ましくは約0.07以下であるのが良い。脂肪族不飽和の量とその比は、重合の分野の当業者に知られている方法によって制御することができる。例えば種々の単量体の量を脂肪族不飽和をもつ単量体と、もたない単量体との比で調節することができる。ネオクシル954樹脂エマルジョンのNMR曲線は第2図に示されている。NMRは、バリアン(Varian)EM-360 60MHz陽子NMR分光計による、走査時間5分、走査幅10ppm、走査端

0 ppm テトラメチルシラン(TMS)0基準、試料温度室温及びDCCl<sub>3</sub>溶剤を用いて行なわれた。水性処理用組成物中のフィルム形成性重合体の量は水性処理用組成物の固形物の約1～約20重量%の範囲にある。

前述のエステル化エポキシ樹脂或はエポキシド化ポリエステル樹脂を製造する際、その工程の出発材料は、当業者に知られた方法によって重合体1モル当たり1.5以下好ましくは約1.14～1.4の二重結合の脂肪族不飽和量をもち、脂肪族不飽和对芳香族不飽和の比が0.1以下であるフィルム形成性重合体を生ずるように調節される。例えば単量体原料は、不飽和原料がその比を0.1を越えて増大させたり或は1.5より大きな不飽和量を生ずる程大きな程度まで重合体材料に寄与することがないような比で用いることができる。

重合体1モル当たりの不飽和量を決定する方法は、当業者に知られたどんな方法によっておこなわれてもよい。例えば二重結合を水素化あるいはハロゲン化するなどし、水素或はハロゲンを取り

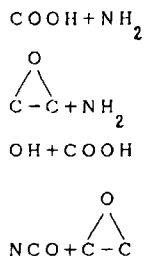
込んだ量を測定するような数多くの湿式化学的分析法が知られている。

比を決定する方法は当分野で知られたどんな方法でもよいが、その方法はフーリエ変換赤外分光計(FTIR)を用いることを含んでいるのが好ましい。与えられた乾燥重合体フィルム試料について $1847\text{cm}^{-1}$ での吸収を記録し、 $1808\text{cm}^{-1}$ での吸収を記録した。次に脂肪族不飽和对芳香族不飽和の比或は $1847\text{cm}^{-1}$ での吸収対 $1808\text{cm}^{-1}$ での吸収の比は、 $1847\text{cm}^{-1}$ での吸収を $1808\text{cm}^{-1}$ での吸収によって割り、0.1より小さく、好ましくは0.07より小さい比を与えることによって得られる。この方法によって、 $1847\text{cm}^{-1}$ で得られた吸収を芳香族構造の平面振動中の $\text{C}=\text{C}$ に伴われる吸収で割ることによって各フィルム中の相対的アルケン不飽和度が決定される。指定した波長での吸収値を得る際に、それらの値はチャートから内挿されるではなく、FTIRデータ位置から用いられるのが好ましい。他の方法をその比を決定するために用いた場合比の値は0.1以内になることもあろう。比に対

するこの他の値がFTIR法によって得られた0.1以下の値と等値である限り本発明の利点を得ることができる。

水性化学的処理用組成物は脂肪族不飽和量の範囲外及び脂肪族不飽和对芳香族不飽和の比に対する値の範囲外になる他の成分を含むべきでない。水性化学的処理用組成物中の各添加化合物1モル当たり1.5より小さい二重結合の脂肪族不飽和をもつべきである。各化合物に対する前記比の0.1を越えるべきではない。

更に水性化学的処理用組成物は多量の即ち水性化学的処理用組成物の1重量%より多い重合体鎖伸長誘起反応物及び縮合架橋誘起反応物を含むべきではない。水性化学的処理用組成物はこれらの物質を本質的にふくまないのが好ましい。これらの物質の例には処理用組成物中に既に存在する材料とそのような反応を誘起する触媒及び縮合反応を受けることがある次のような部分を有する反応物が含まれるが、それらに限定されるものではない：



これらの種類の反応は濡れ性をよくするために低い架橋密度を与えるように最小に保たれるべきである。

ガラス繊維のための水性化学的処理用組成物中に通常見出される飽和及び非飽和反応性材料は、本発明の水性化学的処理用組成物中に存在していてもよい。その例には種々の有機シランカップリング剤、種々の潤滑剤及び処理助剤が含まれるが、それらに限定されるものではない。ガラス繊維のための水性化学的処理用組成物を製造する際にこれら他の材料を用いる場合、ある量の脂肪族不飽和は、それが水性化学的処理用組成物のための脂肪族不飽和对芳香族不飽和の比を0.1より大きく

しない限り許容することができる。

水性化学的処理用組成物を配合するのに用いることができる特定の成分の例には、化合物1モル当たり約1.5より小さい二重結合の脂肪族不飽和量を持ち、脂肪族不飽和对芳香族不飽和の比が0.1以下のものがあり、それらにはエポキシド化ポリエステルフィルム形成性重合体、有機シランカップリング剤、潤滑剤及び静電防止剤及び水が含まれる。

一種類より多くのフィルム形成性重合体が用いられた時、エポキシ含有重合体又は共重合体を非粘着性重合体と共に用いることが出来る。エポキシ含有重合体と非粘着性フィルム形成性重合体との別々の水性エマルジョンを一緒にして、単一のエマルジョンにしてもよく、或はエポキシ含有重合体と非粘着性フィルム形成性重合体とを水性エマルジョン中に可溶化、分散或は乳化して、一つの水性エマルジョンを調製してもよい。エポキシ含有重合体と非粘着性フィルム形成性重合体との混合物を含む単一のエマルジョンを調製する場合、

非イオン性、陽イオン性、陰イオン性、或は両性乳化剤を用いることが出来る。それら混合した重合体のイオン特性に合った範囲のHLBを有する非イオン性乳化剤を用いるのが好ましい。例としてエポキシド1g当量当たり重合体約180~230gの範囲のエポキシ当量を有するエポキシ含有重合体又は共重合体が挙げられるが、それに限定されるものではない。エポキシ含有重合体又は共重合体は、飽和又は不飽和ポリエステル及びエポキシの如き重合体マトリックスによってガラス繊維が迅速に濡れるための良好な濡れ性を有する処理されたガラス繊維を生ずるのに役立つ。エポキシド1g当量当たり重合体230gより大きなエポキシ当量を有するエポキシ重合体は、曇ったガラス繊維補強重合体パネルを生ずるであろう。エポキシ当量が約180gより小さい場合、処理されたガラス繊維は余りにも粘着性すぎる。エポキシ1g当量を含む、樹脂重量として定義されたエポキシ当量又は、エポキシド当量は当業者に知られた方法によって決定することが出来る。例として赤外分光

及びピリジン中塩化ピリジニウムをエポキシ重合体へ添加した後、水酸化ナトリウムによる滴定法の如き湿式分析が挙げられるが、それらに限定されるものではない。エポキシ樹脂を用いる場合、水性処理用組成物中のその量は、水性処理用組成物の固形物の少量部分から大部分までに変えることが出来る。用いることが出来るエポキシ樹脂はビスフェノールAと、ビスフェノールAのグリシジルエーテルを形成するためのエビハロヒドリンの如き共単量体とから製造されるエポキシ樹脂であってよい。4-イソプロピリデンビス(2,6-ジプロモフェノール)、ジヒドロキシベンゼン、1,1,2,2-テトラ(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1,4-ブタンジオール、グリセロール、ポリオキシアルキレン(グリコール)、リノレン二量体酸、1,1,3-トリス(p-ヒドロキシフェニル)-プロパン等エビハロヒドリンとの反応で用いることによって得られたエポキシ樹脂も用いることができる。又脂肪族グリシジルエーテルから製造されたエポキシ樹脂も用いることもできる。

又モノエポキシ化合物それ自体或は他のエポキシ生成化合物との反応によって製造されたエポキシ樹脂も用いることができ、例えば不飽和モノエポキシ化合物を不飽和によってホモポリマー化し、ポリ(アリルグリシジルエーテル)のようなポリエポキシ重合体を製造してもよい。特に適したエポキシ樹脂は2モルのフェノールと、1モルのホルムアルデヒド、ヒドロキノン、レゾルシノール或は多価アルコール例えばポリアルキレングリコール、ソルビトール、グリセロール等との縮合によって得られるビス(4-ヒドロキシフェノール)-2,2-アロバン、ビス(ヒドロキシフェニル)メタンの如き多価フェノールと、化学量論的に過剰量のエピクロロヒドリンの如きエビハロヒドリンとの反応によって得られるフェノール系エポキシである。エビハロヒドリン、多価化合物のこれらの部分を変え且つ(又は)反応条件を変えることにより、液体から固体の範囲に入る低い、中程度又は高い分子量の化合物が製造される。有用な市販のエポキシ樹脂には商標名エポン(Epon)828で

シエル・ケミカル・コーポレーションから得られるエポキシ樹脂及び商標名アララダイト(Araldite)でチバ・ガイギー社から得られるエポキシ樹脂及び商標名D. E. R. 又はD. E. N. でグウ・ケミカル・カンパニーから得られる樹脂及びセラニーズ・ポリマー・スペシャルティーズ・カンパニーから得られるエピーレックス(Epi-Res)樹脂が含まれる。用いることができる適当なエポキシ含有共重合体は商標名1971樹脂でナショナル・スターチ社から得られるエポキシド化ポリビニルアセテート共重合体である。

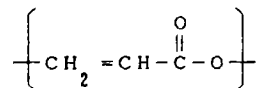
水溶性、分散性或は乳化性エポキシ含有重合体は当業者に知られた適当な表面活性剤を用いてつくられたエマルジョン即ち分散物を含むことができる。例えば、酸化プロピレンとプロピレングリコールとの縮合によって形成された疎水性塩基と酸化エチレンとの縮合物である一種以上の表面活性剤を用いることが出来る。例えば、BASFウヤンドット(Wyandotte) インダストリアル・ケミカル・グループによって製造されたアルロニツ

ク(Pluronic)F-108表面活性剤を適当なエマルジョン或は分散物を形成するのに用いることが出来る。

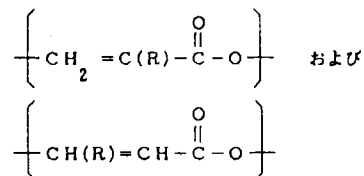
又、エポキシ含有重合体又は共重合体を粘着性フィルム形成性重合体の限られた溶解度に関連して用いる場合、エポキシ含有重合体中の粘着性制約フィルム形成性重合体はそれら二種類の重合体又は重合体エマルジョンの相容性を助長する。この相容性は単にエポキシ含有重合体の乾燥残渣を有するガラス繊維の粘着性よりも、ガラス繊維上の水性処理用組成物の乾燥残渣のフィルムの粘着性を減少させるのに役立つ。粘着性の減少は細断され処理されたガラス繊維の糸どうしの接着による相互接着の減少によって現れる。

水溶性、分散性或は乳化性のフィルム形成性重合体の他に、水性処理用組成物は一種以上のアクリロキシ含有或はメタクリロキシ含有有機官能カップリング剤も含有している。カップリング剤は、有機官能シランカップリング剤或は有機官能ウエルナー(Werner)化合物等、分子の有機官能

部分に次の如き部分：



及び次の如きメタクリロキシ及び置換アクリロキシ残基：



(式中、Rは4個までの炭素原子を有する低級アルキル基である)

を有するものであって良い。そのようなカップリング剤の例にはメタクリロキシアルキルトリアルコキシシランがあるが、それに限定されるものではない。アルコキシ基とアルキル基はアルキル基について1～5個の炭素原子を有する。好ましくは、メタクリロキシアルキルトリアルコキシシランはメタクリロキシプロピルトリメトキシ

シランである。メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのメトキシ基は、そのシランが水性処理用組成物に配合される前に加水分解されなければならない。これは酢酸のような本質的に炭化水素有機酸をカップリング剤に添加し一種以上の $\text{SiOCH}_3$ 基が加水分解されてメタノール及び一種以上の $\text{SiOH}$ 基を形成するのに充分な時間及び充分な温度で攪拌することによって達成される。酢酸に充分な活性度を与えるのに充分な水を加水分解で用いる。水性処理用組成物に用いられるシランカップリング剤の量は、水性処理用組成物の固形物の約0.1～約10重量%の範囲のカップリングに有効な量であるが、多い方の量で制御された湿度条件で通常用いられる。

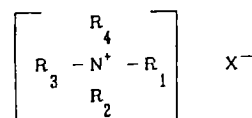
水性化学的処理用組成物の前記成分の他に、潤滑に有効な量のガラス繊維陽イオン潤滑剤が存在する。それら潤滑剤は、ガラス繊維、及びガラス繊維や糸の集めた束に潤滑性を与える水溶性陽イオン物質である潤滑剤である。その中には酸可溶化された脂肪酸アミド例えばシテアリンアミドが含まれる。

185Aとして製造されている、室温で粘潤な液体の深い赤味がかったこはく色をした無水の材料である。それは水に対し分散性で、1%溶液は約8.9～約9.4のpHを有する。陽イオン性で水溶性のガラス繊維潤滑剤が反応性のチッ素基を含む場合、その潤滑剤の有効な量は、ガラス繊維潤滑剤の窒素含有基によってあたえられることがあるエポキシ含有重合体のどんな架橋をも実質的に防ぐように限定されるべきである。一般に陽イオン性ガラス繊維潤滑剤の有効な量は水性化学的処理用組成物の約0.05～0.5重量%の範囲にある。

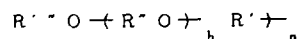
重合体マトリックスを補強するために望ましい性質を有する化学的に処理されたガラス繊維を有する他に、処理されたガラス繊維は補強された生成物へ加工出来るものでなければならない。補強されたプラスチックパネルは細断された糸補強剤と一緒に製造される。ガラス繊維は最初連続的に繊維として製造され、その後でそれらは細断される。繊維又は糸又はロービングが乾燥連続的材料

まれる。脂肪酸アミドは飽和及び不飽和の両方よく、酸基は4～24個の炭素原子を含む。又、低分子量の不飽和脂肪酸アミドの無水酸可溶化重合体も含まれる。又閉環を生ずるような条件で脂肪酸とポリアルキレンポリアミンとを反応させることによって形成されたアルキルイミダゾリンも含まれる。特に適した陽イオン潤滑剤は、好ましくは少なくとも一種類がペラルゴン酸である脂肪酸を用いて製造される約200～800のアミン値を有するポリアミンアミド材料である。又この材料は酢酸で更に可溶化することが出来る。そのような材料の例は商標名エミリーユープ(Emerylube) 6717でエミリー・インダストリーズ社から市販されている。ペラルゴン酸のような脂肪酸で部分的にアミド化されたポリアルキレンイミンである。この材料は流動点55、密度0.99kg/l(8.3ポンド/ガロン)、ガードナカラー10、25℃より低い曇り点、引火点282℃(540°F)を有する粘潤性の液体であり、水溶性で、鉱油に対し分散性である。他の適当な材料は商標名クラゾール(Cirrasol)

から細断される場合、多くの静電的細断片の絡みは補強パネルを製造するためのガラス繊維の加工性をだめにすることがある。細断片の絡みを減少させるのに役立つ静電的絡みを解決するために、水性化学的処理用組成物はアルコキシ部分を持つ陽イオン性有機第四級アンモニウム塩である静電防止剤を有する。水性化学的処理用組成物に静電防止剤を配合する膨大な実験を行った後、無機静電防止剤が存在しないと陽イオン性有機アルコキシ化第四級アンモニウム塩静電防止剤は繊維補強重合体マトリックスの良好な耐候性をもたらすことが発見された。一般に陽イオン性有機アルコキシ化第四級アンモニウム塩静電防止剤は、式：



(式中、 $R_1, R_2, R_3$ 及び $R_4$ の一つ以上の部分が同じか又は異なるアルコキシ部分で、メチレン基を有するか又はメチレン基を持たず、



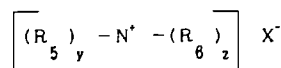
(R' はメチレン基(CH<sub>2</sub>)で、nは0～10又はそれ以上の整数であり、R'' はエチレン基又はプロピレン基又はそれらの混合物であり、bは1～10又はそれ以上の整数であり、R'' は水素又は1～10の炭素原子を有する低級アルキル基である)の如き末端アルコール性基を有するアルコキシ部分であることができる)を有する。

基R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の四つより少ないものがアルコキシ基であり、残りの非アルコキシ基R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は1～30個の炭素原子を有するアルキル基である。

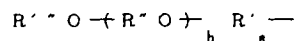
X<sup>-</sup>はカルボキシレート、スルホネート、サルフェート、ホスフェート及びハロゲン化物イオンのようなどんな有機又は無機の陰イオンでもよい。この静電防止剤はアルコキシ部分を持つ第四級アンモニウム塩を製造するためのこの化学的分野で知られているどんな方法によって製造しても

良い。

陽イオン性有機アルコキシ化第四級アンモニウム塩静電防止剤は、



(式中、R<sub>5</sub>は



(R' はメチレン(CH<sub>2</sub>)であり、aは1～5の整数であり、R'' はエチレンで、bは2～8の整数であり、R'' は水素又はメチル基である)の如き同じアルコキシ部分であり、yは3又は4の整数であり、y=3の時、z=1であり、y=4の時、z=0であり、R<sub>6</sub>は6～25個の炭素原子を有する長鎖アルキルであり、X<sup>-</sup>はCl<sup>-</sup>又はBr<sup>-</sup>である)のごとき式を有するのが好ましく、その材料の酸価は少なくとも10であるのが好ましい。

陽イオン性有機アルコキシ化第四級アンモニウム塩静電防止剤の例には、イタリア コモのサビット S. p. A. から 入手出来る商標名ネオク

シル A O 5820として市販されている材料が含まれるが、それに限定されるものではない。この材料は第1図に示すNMR曲線を有し、分子量1010 Mn及び1140 Mw、酸価10～20mg KOH/g及び1%水溶液のpHが4～6である。第3図のIRはネオクシル A O 5820材料による乾燥フィルム成型物から得られたものである。

第2図のNMRはバリアン E-380 60MHz陽子NMR分光器によって行なわれ、その場合スペクトル振幅は80、フィルターは0.1秒、RF電力は0.05w、走査時間は5分、走査幅は10ppmで、走査端は0ppm、核は水素、O基準はテトラメチルシラン(TMS)、室内試料温度及びDCCl<sub>3</sub>溶媒を用いた。

静電防止剤の量は繊維相互の付着をもたらすことなく、耐候性に有害な影響を与えることもなく細断物の絡みを減少させる硬化及び静電防止硬化の両方を与えるのに十分な量である。有機第四級アンモニウム静電防止剤の量は、一般に水性処理用組成物の少なくとも約0.05重量%の量である。

有機第四級アンモニウム静電防止剤の量が余りにも多いと細断物の絡みを増加させることになり、従って有利であるよりはむしろ有害になる。一般に有機静電防止剤の量はきれいな半透明のパネルを製造するための水性化学的処理用組成物の約0.05～約0.4、好ましくは約0.05～約0.15重量%の範囲にある。充てんされたパネルを製造する場合、有機静電防止剤の量は0.3又は0.4重量%の量までの範囲にすることが出来る。

水性化学的処理用組成物は本質的にどんな無機静電防止剤も含まない。そのような無機静電防止剤の例には塩化クロム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属塩化物、例えば塩化リチウム及び塩化マグネシウムで、耐候性に悪影響を与えないものがあるが、それらに限定されるものではない。

化学的に処理されたガラス繊維の細断性が静電気発生を低下するが、有害な量の細断物の絡みを与える結果になる場合、水性化学的処理用組成物は系硬化剤をも含むべきである。この材料は繊維同志の付着をおこしたり或はパネルの透明性を低

下させることなく絡みを減少すべきである。そのような系硬化剤の有効な量は系の一体性を増加し細断物の絡みを減少する。系の一体性は余りにも大きな程度まで増加されるべきではない。何故ならこれは系同志の付着を増加する結果になることがあるからである。適当な系硬化剤の例はメラミンホルムアルデヒド、ヘキサキス／メチオール含有縮合物、単量体、二量体、三量体及びそれより高度のオリゴマー、の如きアルデヒド縮合重合体を含むそれ自体架橋可能な材料であるが、それに限られるものではなく、その場合フェノール又はレゾルシノールについては、配合物はクレゾール及びその異性体の混合物、キシレノール或はその異性体の混合物フェノールの同族体の混合物を含み、レゾルシノール、クレゾルシノール及びメタキシロルシノールの如き二価のフェノールを用いることが出来る。アルデヒドにはホルムアルデヒドの代わりに用いることが出来るどんなメチレン供与体も含まれ、例えばパラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、酸アルデヒド、フル

フラール及びそれらの混合物が含まれる。アルデヒド或はメチロール縮合物は酸又は塩基触媒と共に用いることが出来る。一種以上のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含むのが好ましい。何故ならそれらは架橋しやすく、組成物中の他の重合体と相容性を有するからである。特に適したメラミンホルムアルデヒド樹脂は、商標名レジメン (Resimene) 841としてモンサント・カンパニーから入手出来る水性メラミンホルムアルデヒド樹脂であり、それは遊離のホルムアルデヒドが2%より少なく、メタノールは5%より少なく、98.9 (210°F)の沸点を有する。レジメン841はメタノールに対し95、水に対し17.5の蒸気圧、メタノールに対し1.11、水に対し0.64の蒸気密度、無色で透明な流動性の液体外観、25℃(77°F)で1.25の比重及び29体積%の揮発性を有する。用いることの出来る他の系硬化剤はポリ(ビニルピロリドン)である。系硬化剤の量は水性処理用組成物の少なくとも約0.1重量%の範囲にあるレジメン841材料と同様なメラミンホルムアルデヒド樹脂の量に同等な量で

ある。一層多くの量を用いても良いが、水性化学的処理用組成物の0.5重量%を超える量は何ら付加的な利点を与えない。好ましくはその量は水性化学的処理用組成物の約0.1〜約0.15重量%の範囲にある。用いられるポリ(ビニルピロリドン)の量は水性処理用組成物の0.5重量%を超えるべきではない。何故ならポリ(ビニルピロリドン)は処理されたガラス繊維のぬれ特性を低下することがあり、処理されたガラス繊維に望ましくない程度の硬度を与えることがあるからである。

他の付加的なフィルム形成性重合体、カップリング剤、潤滑剤、処理助剤及び濃化剤を本発明の水性化学的処理用組成物に用いてもよいが、水性処理用組成物中の唯一の機能がエポキシ含有重合体又は共重合体を架橋することにあるようなエポキシ硬化剤は本質的に含まない。更に水性化学的処理用組成物は、粘着性制約フィルム形成性重合体中、或はエポキシ含有重合体又は共重合体と粘着性制約フィルム形成性重合体との混合物中で溶解させることが出来ないような材料は本質的に含

まない。そのような材料は水素化された炭化水素油の如き非イオン性で水不溶性の炭化水素ガラス繊維潤滑剤である。典型的には水不溶性潤滑剤はグリセロールの水素化された又は飽和脂肪酸エステルであり、水性化学的処理用組成物はこれらの種類の材料を本質的に含まない。

水性化学的処理用組成物は、ガラス繊維が形成される間に水性化学的処理用組成物でそれら进行处理することが出来るような充分な全固形物量をその組成物に与えるのに充分な量の水を有する。一般に水性組成物の全固形物は約1〜約30重量%、好ましくは約3〜約10重量%の範囲にある。どの場合でも、水性化学的処理用組成物のための固形物成分の量は、溶液の粘度を20℃で約100センチボイズより大きくするような量を超えるべきではない。20℃で100センチボイズより大きな粘度を有する水性溶液はガラス繊維形成中それら繊維を破断することなくガラス繊維に適用することが非常に困難である。その処理剤の粘度は最良の結果を得るためには20℃で1〜20センチボイズである

のが好ましい。チキソトロピー性ゲル化剤又は発泡剤を有する化学的処理用組成物はガラス繊維を処理するために、用いられるゲル及び発泡物のための既知の粘度を有することが出来る。水性化学的処理用組成物のpHは約7より低く、組成物の安定性を維持するためには約4.8〜約5.2の範囲にあるのが好ましい。水性化学的処理用組成物は成分を同時に又は順次一緒にすることにより作ることが出来る。

水性化学的処理用組成物は、“Eーガラス”、“621ーガラス”及びそれらの要素及び(又は)ふっ素含有量の低い又はそれらを含まない誘導体の如き繊維化可能なガラス材料及び“Aーガラス”、“Cーガラス”及び“Sーガラス”として知られているガラス繊維組成物に適用することが出来る。透明或は半透明の重合体パネルを製造するのに用いる化学的に処理されたガラス繊維を製造する時、繊維化可能なガラス組成物は、それらがアクリルポリエステルマトリックス樹脂を補強するのに用いられた場合、青色或は青味がかった色を与える

てそれらの水分含有量を減少させ、好ましくは化学的に処理されたガラス繊維の形がどのようなものであっても、それらは約121℃(250° F)〜149℃(300° F)より低い範囲の温度で11時間に相当する温度及び時間条件で乾燥される。乾燥は通風炉、誘電体炉等の如き従来のガラス繊維乾燥炉で達成することが出来る。乾燥したガラス繊維は糸を構成するガラス繊維の表面に存在する水性化学的処理用組成物の乾燥残渣を有する。好ましくはガラス繊維上の乾燥残渣の量は、約0.5〜1.2重量%の範囲のLOI(灼熱減量)である。

水性化学的処理用組成物の残渣を有する乾燥ガラス繊維は、飽和及び不飽和ポリエステル及びエポキシの如き重合性補強重合体を製造するどんな方法に用いても良い。ガラス繊維が特に適している1つの方法は透明或は半透明のアクリル重合体ガラス繊維補強パネルの形成である。ガラス繊維補強透明及び半透明パネルを製造するのに用いられる商業的な高速度操作では、水性化学的処理用組成物の乾燥残渣を有するガラス繊維は理想的に

ガラス繊維をもたらすのが好ましい。ガラス繊維組成物は約1.5495〜1.5740の範囲のガラス繊維の屈折率を与えるのが好ましい。ガラスの屈折率が高くなると、繊維で補強された透明なパネルに望ましくないブロンズ色を与える。最も好ましいガラス繊維の屈折率は1.5495〜1.557の範囲にある。

水性化学的処理用組成物は当業者に知られたどんな方法によってガラス繊維に適用してもよく、例えばガラス繊維の形成中、ガラス繊維が水性化学的処理用組成物を適用できる充分な温度に冷却された後に適用される。サイジング組成物として典型的に言及される。水性化学的処理用組成物はベルト、ローラー、噴霧器等を有する適用器によってこれらのガラス繊維に適用される。次に処理されたガラス繊維は1本以上の糸に集められ、形成用パッケージとして一般に言及されているパッケージにあつても良い。又ガラス繊維は1本以上の糸に集め、湿った細断生成物として細断しても良い。又ガラス繊維は1本以上の糸に集め、ロービングとして集めても良い。ガラス繊維は乾燥し

適している。細断したガラス繊維はパネルを製造するための高速度操作の条件内で重合体マトリックスに非常によく濡れる。水性化学的処理用組成物の乾燥残渣を有するガラス繊維は、乾燥細断されたガラス繊維、或は運搬ベルト状のセロファン等の如き剥離基材上を移動する重合体マトリックスへ後で細断されるロービングとしてそのような操作へ供給しても良い。細断したガラス繊維糸を重合体マトリックス状にいくらか均一に分散させると、それらガラス繊維はガラスマトリックス中に沈降し濡らされるようになる。次にガラス繊維重合体マトリックスを適当な炉中で硬化し、ガラス繊維補強パネルを製造する。それらパネルは、ほとんど繊維の突起をもたず良好な透明性を有する。本発明の処理されたガラス繊維は半透明で充てんされていないパネル系に用いてもよく、又約12〜約50重量%の炭酸カルシウムが充てんされたもの、着色充てんされたもの、の如き充てんされた系に用いてもよく、他の充てんされた又充てんされていない重合体マトリックス系に用いても良い。

本発明の好ましい具体例として、ガラス繊維は溶融バッチから細くされ、約1.554~1.557の屈折率を有し、約5.2重量%の $B_2O_3$ 濃度を有する。ガラス繊維のガラス組成は重量%で $SiO_2$ -55.8、 $CaO$ -21、 $Al_2O_3$ -14.8、 $B_2O_3$ -5.2、 $Na_2O$ -1.4、 $F_2$ -0.5、及びガラスの前記成分を得るのに用いられるバッチ配合物から通常存在する微量の材料からなるのが好ましい。ガラス繊維はガラス溶融炉の套管中の多数の穴からガラス繊維を形成する間に、ベルト型結合剤適用器によって水性化学的処理用組成物で被覆される。

水性化学的処理用組成物はフィルム形成のための唯一の重合体材料として商標名ネオクシル 954としてサビット社から入手出来るビスフェノールポリエステルフィルム形成性重合体を含む単一の水性エマルジョンである。ビスフェノールポリエステル或はエステル化エポキシフィルム形成性重合体は、重合体1モル当たり1.4より小さな二重結合の脂肪族不飽和の量を有し、好ましくは0.1より小さく、最も好ましくは、約0.07である脂肪族

うな量である。ビスフェノールポリエステル樹脂の量はカップリング剤、潤滑剤、静電防止剤及び糸硬化剤の量からの固形物の残りである。水性化学的処理用組成物のpHは約5.5~6.2の範囲にあるのが好ましい。

水性化学的処理用組成物はメタクリロキシプロピルトリメトキシ シランを酢酸によって、予め混合されるタンク中でそのシラン約20gに対し酢酸約1mlの量で加水分解することにより製造される。加水分解は化学的処理用組成物を製造するのに用いられる水の約10~20重量%に酢酸を添加し、シランをこの混合物へ、完全な加水分解が起きるまで攪拌しながら添加することによって遂行される。陽イオン性ガラス繊維潤滑剤は76.7℃(170°F)の熱い水に攪拌しながら添加され、その場合水の量は予め混合されるタンク中で水性化学的処理用組成物を製造するのに用いられる水の全量の約1%である。約46%の固形物であるビスフェノールポリエステルの水性エマルジョンは主たる混合タンク中でその重量の約2倍の量の水と一緒に

不飽和対芳香族不飽和比を有する。好ましいシランカップリング剤は商標名A174 シランとしてユニオン・カーバイド・コーポレーションから入手されるアーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランであり、A174シランの量は水性化学的処理用組成物の固形物の約2.7~約5重量%の範囲にあるのが好ましい。水溶性陽イオン性ガラス繊維潤滑剤はエミリーリュウブ8717であるのが好ましく、それは水性化学的処理用組成物の固形物の約1~2.5重量%の量で存在する。エトキシシラ化された陽イオン性第四級アンモニウム塩である有機静電防止剤はネオクシルAO-5620静電防止剤で、それは水性処理用組成物の約0.05~約0.15重量%の有効な量で用いられる唯一の静電防止剤として存在する。又、レジメン841メラミンホルムアルデヒドである糸硬化剤を水性処理用組成物の約0.1~0.15重量%の量で存在させるのが好ましい。水性化学的処理用組成物を構成させるために存在する水は、水性化学的処理用組成物の好ましくは約5~6重量%の全固形物を与えるよ

される。加水分解されたシラン及びガラス繊維潤滑剤はその主たる混合タンクへ添加される。陽イオン性有機エトキシシラ第四級アンモニウム塩静電防止剤は水と約1:16の比で一緒にされ、主たる混合タンクへ添加される。メラミンホルムアルデヒド樹脂は水と約1:300の比で一緒にされ、主たる混合タンクへ添加される。SAG10のような消泡剤を少量添加してもよく、攪拌されている混合物を水で最終的希釈の体積まで希釈する。次に水性化学的処理用組成物の最終pHを酢酸の如き相容性の有機酸で約5.5~約6.2の範囲になるように調節する。

好ましくは水性化学的処理用組成物はガラス繊維の形成中約1.555の屈折率を有する未処理ガラスへ適用する。その場合繊維は、約 $10.3 \times 10^{-3}$ ~ $97.5 \times 10^{-3}$ インチ或はそれ以上、好ましくは、約 $35 \sim 40 \times 10^{-3}$ の範囲にあることが出来る。水性化学的処理用組成物は約0.5~約8%の範囲のLOI(灼熱減量)として化学的処理用組成物の付着物を与えるようにガラス繊維へ適用される。ガ



ラス繊維は好ましくは、G、H 或はK 繊維で、糸へ集めるとG-87(又はH-55又はK-37)糸等のような構造を与えるものである。ガラス繊維の糸は糸巻きを集め、ロービングパッケージを作り、多数のロービングパッケージを約104~149℃(220~300°F)の範囲の温度で11時間ミシガン

(Michigan)炉中で乾燥する。次にロービングを約0.159cm(1/16)~5.08cm(2インチ)、好ましくは2.54cm(1インチ)の長さを有する細断糸へ細断し、透明或は半透明のアクリルポリエステル或はエポキシパネルを製造する方法で用いることが出来る。細断した糸を、運搬機ベルトからマトリックスを剥がすためのセロファンの如き剥離基材を有する移動する運搬機上に存在するマトリックス樹脂中へ落とす。細断されたガラス繊維糸を含むマトリックス樹脂は炉へ運び、そこでパネルを加熱して硬化する。

本発明及び好ましい具体例を更に次の実施例により例示する。

#### 実施例 1

成 分	重 量	固形物	水性処理
	(g)	(重量%)	(重量%)
ビスフェノール A 型 ポリエステル重合体 (ネオキシル954樹脂) の水性エマルジョン	22,720	93.2	5.5
有機第四級アンモニ ウム静電防止剤(ネオ キシル AO-5820)	284	2.5	0.15
189.27ℓ(50ガロン) の体積にするための水	-	-	-

ガラス繊維は好ましい具体例のガラス組成を有し、H又はKの単繊維径を持ち、H-55又はK-37の構造を持つガラス繊維糸に構成し、好ましい具体例の温度で乾燥した。乾燥した糸を約2.54cmの長さに細断した。これら乾燥し細断したガラス繊維糸を前記方法によりアクリルポリエステルマトリックスへ添加し、半透明のパネルを製造し

189.27ℓ(50ガロン)の水性化学的処理用組成物を表1の成分を用いて製造した。その組成物を好ましい具体例として記述したガラス繊維を処理するのに用いた。

表 1

成 分	重 量	固形物	水性処理
	(g)	(重量%)	(重量%)
アーマタクリロキシ プロピルトリメトキ シシラン	380	2.7	0.16
酢酸	25	-	0.01
シランのための水	22720	-	-
陽イオン性ガラス繊 維潤滑剤(エメリー 6717潤滑剤)	151.5	1.4	0.08
潤滑剤のための水	1895	-	-

た。

表1はエステル化されたエポキシフィルム形成性重合体ネオキシル954材料をダウアノール(Dowanol)溶剤中に入れた水性エマルジョンのための脂肪族不飽和量、脂肪族不飽和对芳香族不飽和の比及び平均分子量、及び得られたポリエステル熱可塑性マトリックスによるガラス繊維の濡れ性を示している。

表1

エステル化エポキシファイル ム形成性重合体(ネオクシ ル954)の水性エマルジョン	脂肪酸不飽和対芳香族 不飽和の比	重合体1モル当た り脂肪酸不飽和 二重結合の量	平均分子 量	平均濡れ性
実施例1	0.0694/0.0713	-	20.6	良
比較例1	0.1172/0.1146	1.55	25.3	不良
実施例3	0.0648/0.0720	1.14	22.1	良
比較例2	0.0918/0.1022	-	23.9	不良
実施例5	0.0694/0.0713	1.14	24.6	良
実施例6	0.0710/0.0592	-	24.1	良
実施例7	0.09/0.1	1.33	28.1	やや良
実施例8	0.0650/0.0770	1.28	-	良

として、認めた。実施例1に示した水性サイジン  
グ組成物中にそれぞれ存在している、表1の種々  
のフィルム形成重合体で処理したガラス繊維を有  
する種々の乾燥糸を濡れ性について比較して試験  
した。

フィルム形成性重合体について表1に与えた脂  
肪族不飽和量及び脂肪酸不飽和対芳香族不飽和の  
比では、速い濡れ性が得られた。その速い濡れ性  
は化学的に処理されたガラス繊維の細断糸がマト  
リックス重合体に対して示したものである。重合  
体1モル当たり1.5を越える二重結合の脂肪酸不  
飽和値と0.1より大きな脂肪酸不飽和対芳香族不  
飽和の比では濡れ性は不良であった。

#### 実施例2

189.27ℓ(50ガロン)の表2の配合を有する水性  
化学的処理用組成物を、好ましい具体例のやり方  
で好ましい具体例のガラス組成を有するガラス繊  
維へ適用した。

脂肪酸不飽和量は当業者によく知られたどんな  
方法によって決定してもよい。それらの値は固体  
樹脂の100部を基にした炭素・炭素二重結合に関  
するパーセントである。脂肪酸不飽和対芳香族不  
飽和の比は、次の波長で、次の計算式に従って決  
定された：

波長Xでの吸収=(最大ピークの値)-(ピーク  
についての二つの最小値の合計を2で割った値)

表1からの実施例5

$$1647\text{ cm}^{-1}\text{での吸収}=0.0260-\frac{0.0209+0.0194}{2}=0.0058$$

$$1608\text{ cm}^{-1}\text{での吸収}=0.1045-\frac{0.0269+0.0194}{2}=0.0813$$

$$\frac{\text{吸収}-1647\text{ cm}^{-1}}{\text{吸収}-1608\text{ cm}^{-1}}=\frac{0.0058}{0.0813}=0.0713$$

平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーに  
よって決定された。

濡れ性は重合体マトリックスにのせた細断糸が  
パネル移動線中に消える時間を目で観察すること  
により決定した。細断糸が3分以内で濡れた時、  
「良」とであると認め、5～6分で濡れた時、「不良」

表2

成 分	重 量	固形物	水性処理 用組成物
	(g)	(重量%)	(重量%)
アーマタクリロキシ	380	2.7	0.16
プロビルトリメトキ シシラン			
酢酸	25	-	0.01
シランのための水	22720	-	-
陽イオン性ガラス繊 維潤滑剤(エメリー 6717潤滑剤)	151.5	1.4	0.08
潤滑剤のための水	5,000	-	-
ビスフェノールA型 ポリエステル重合体 (ネオクシル954樹脂)	22720	94.1	5.5
グウアノル(Dowanol) 中の水性エマルジョン			

成 分	重 量	固 形 物	水 性 処 理 用 組 成 物
	(g)	(重量%)	(重量%)
有機第四級アンモニ ウム静電防止剤(ネオ クシル A O-5620)	284	2.6	0.15
レジメン841樹脂メ ラミンホルムアルデ ヒド樹脂	189	1.3	0.1
189.27ℓ(50ガロン) の体積にするための水	-	-	-

ガラス繊維はH又はKの単繊維径を有し、H-55又はK-37として構成された糸になるように集めた。処理されたガラス繊維糸を乾燥し、約2.54cmの長さへ細断した。これらの細断したガラス繊維糸を前記方法により重合体マトリックスへ添加し、半透明のパネルへ製造した。

上記実施例及び表3の比較例2のための水性化学的処理用組成物を好ましい具体例の場合と同様

なやり方で製造した。表3の比較例2は米国特許第4,110,194号に示されているのと同様なやり方で製造された水性化学的処理用組成物を用いた。ガラス繊維糸はすべて好ましい具体例と同様なやり方で形成され水性化学的処理用組成物で処理された。

表3

比較例のための水性化学的処理用組成物の成分

比較例の化学的処理用 組成物の成分	比較例1 75.5ℓ当たりのg数/湿 潤重量%/乾燥重量%	比較例2 18.9ℓ当たりのg数 乾燥重量%
水性乳化可能エポキシ 重合体(エポン828樹脂)	2400/3.2/87.04	--/--/--
表面活性剤(アルロニック (Pluronic) F-108 表面活性剤)	260/0.3/7.3	--/--/--
ポリビニルピロリドン (K-30)	720/0.95/20.1	180/0.95/21.7
γ-メタクリロキシア ロビトリメトキシ シラン(A-174シラン)	200/0.26/3.4	50/0.18/3.6
酢酸	1cc	--
ガラス繊維潤滑剤(エミ リーリュブ8717)	80/0.1/2.2	20/0.1/2.4
水性ビスフェノールポリ エステル エマルジョン (ネオクシル952重合体、 40±2%固形物含有) 希望の体積にするための水	--/--/--	1500/3.17/72.3

ガラス繊維糸の構造は同様で、それら糸は同様なやり方で重合体マトリックスへ添加するために細断した。比較例及び実施例1～13の乾燥し細断したガラス繊維糸で補強したアクリルポリエステルパネルは好ましい具体例の場合と同様なやり方で製造した。比較例1はエポキシ重合体及びポリビニルピロリドンを有し、非粘着性フィルム形成性重合体は用いなかった。表2の比較例2はエポキシ重合体を存在させずにビスフェノールポリエステル型の非粘着性フィルム形成性重合体のみを含む水性化学的処理用組成物の乾燥残渣を持つガラス繊維を用いた。比較例1及び2の両方とも有機静電防止剤及び系硬化剤は用いなかった。

表4には更に、補強された重合体パネル中及び処理中の化学的に処理されたガラス繊維糸の性能特性を示す例が示されている。実施例1及び2の糸の他に、実施例3～11は実施例1及び2のものと同様な水性化学的処理用組成物で処理された繊維の特性を示している。実施例3～11の化学的処理は陽イオン性有機エトキシ化第四級アンモ

ニウム塩静電防止剤及びメラミンホルムアルデヒド系硬化剤の量を指示したように変えることにより実施例1及び2のものとは異なっていた。表4には、表3に示したような比較例1及び2の水性化学的処理用組成物で処理されたガラス繊維糸も示されている。

表4は比較例のガラス繊維に比較して本発明のガラス繊維によって与えられる改良を示している。実施例1及び2の場合の本発明のガラス繊維で補強されたパネルは繊維相互の粘着及びパネル透明性についての特性について、比較例1及び2の同じ特性よりも改良された性能を持っていた。本発明の範囲に入らない量の特定の有機静電防止剤及び(又は)系硬化剤を用いた例は、繊維相互の付着及び細断性について劣った性能特性を与えた。細断性は細断機及びコットクリング(cot cling)によって測定された。

表4には目で観察した結果及び性能特性の等級が示されている。最も良い結果は、「わずか」或は「秀」の評価が合格として、「中程度」の評価は特性

一つまでで、「なし」或は「わずか」の評価又は「秀」の評価をもつものである。

表4  
処理されたガラス繊維の性能結果

糸試料	水性処理剤重量		工 程		パネル製品		
	有機静電防止剤	系硬化剤	細断性およびコットクリング	濡れ性	糸相互粘着	透明性	耐候性
実施例 1	0.15	0	わずか	秀	わずか	秀	秀
実施例 2	0.15	0.1	極くわずか	秀	なし	秀	秀
実施例 3	0	0	中程度	秀	なし	秀	秀
実施例 4	0	0.5	中程度	秀	なし	秀	秀
実施例 5	0.05	0	中程度	秀	なし	秀	秀
実施例 6	0	0.1	中程度	秀	わずか	秀	秀
実施例 7	0	0.2	わずか	秀	わずか	秀	秀
実施例 8	0.25	0	わずか	秀	わずか	秀	秀
実施例 9	0.40	0	わずか	秀	多量	秀	秀
実施例 10	0.15	0.2	わずか	秀	なし	秀	秀
実施例 11	0.25	0.2	中程度	秀	わずか	秀	秀
比較例 1	0	0	なし	不良	わずか～中程度	中程度	優
比較例 2	0	0	--	--	中程度～多量	--	--

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は商標名ネオクシルAO-5620として市販されている少なくとも一つのアルコキシ部分を有する陽イオン性有機第四級アンモニウム塩である静電防止剤の核磁気共鳴曲線である。

第2図は商標名ネオクシル954材料としてサビット社から市販されているビスフェノールポリエステル樹脂の水性エマルジョンについての核磁気共鳴曲線である。

第3図は商標名ネオクシルAO-5620として市販されている少なくともアルコキシ部分を有する陽イオン性有機第四級アンモニウム塩である静電防止剤の赤外分光曲線である。

代理人 浅村 皓

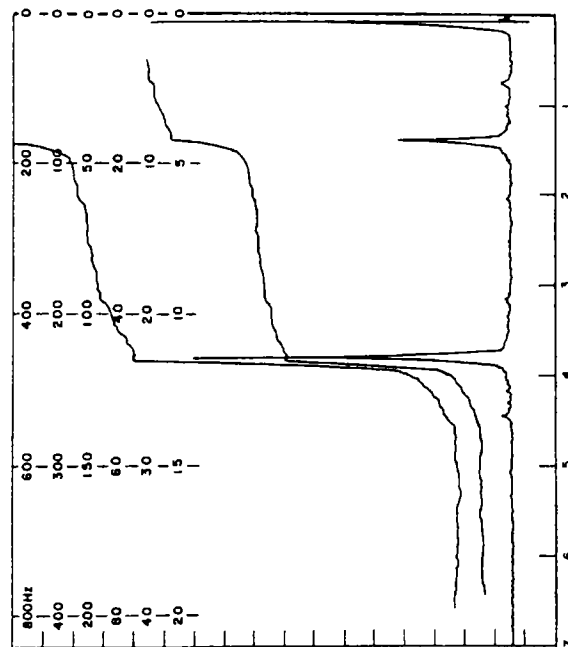


FIG. 1

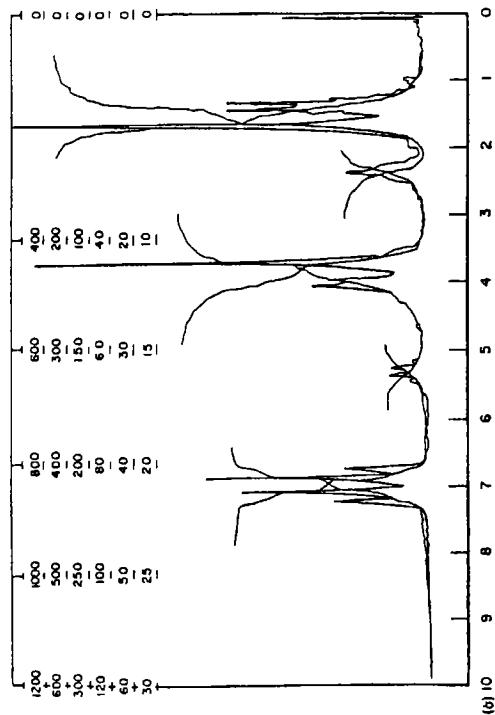


FIG. 2

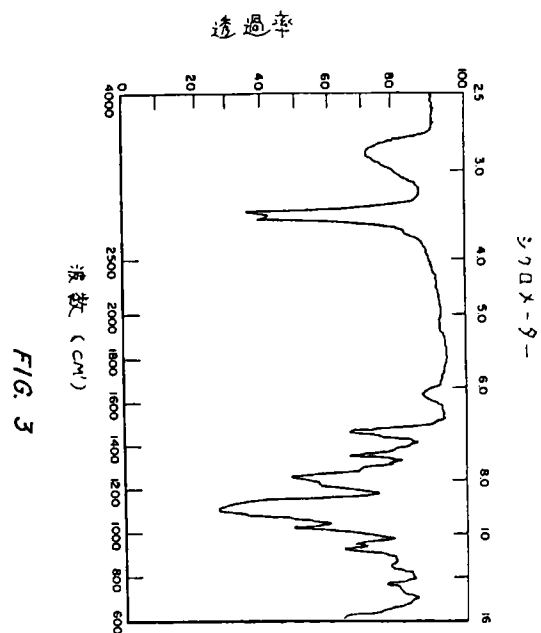


FIG. 3

第 1 頁の続き

優先権主張 ⑫1985年 6 月 25日 ⑬米国(US)⑭748389

⑫発明者 デビッド トーマス アメリカ合衆国ペンシルバニア州ピッツバーグ マウント  
メルレ ロイヤル ブールバード 1103, アパートメント 301  
⑬発明者 バルブハッドラ ダス アメリカ合衆国ペンシルバニア州アリソン パーク, リン  
ゲイ ドライブ 8005

## 手続補正書(方式)

昭和 61 年 9 月 5 日

特許庁長官殿

### 1. 事件の表示

昭和 61 年特許願第 149333 号

### 2. 発明の名称

重合体材料補強用ガラス繊維

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

氏 名 ビービーエー インダストリーズ、

(名 称) インコーポレーテッド

### 4. 代 理 人

居 所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号

新 大 手 町 ビ ル ダ ン グ 3 3 1

電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名

(6669) 浅 村

皓



### 5. 補正命令の日付

昭和 61 年 8 月 26 日

### 6. 補正により増加する発明の数

### 7. 補正の対象

図 面

### 8. 補正の内容 別紙のとおり



**United States Patent** [19]  
**Das**

[11] **Patent Number:** **4,789,593**  
[45] **Date of Patent:** \* **Dec. 6, 1988**

[54] **GLASS FIBERS WITH FAST WETTABILITY AND METHOD OF PRODUCING SAME**

[75] **Inventor:** Balbhadra Das, Allison Park, Pa.

[73] **Assignee:** PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa.

[\*] **Notice:** The portion of the term of this patent subsequent to Jun. 21, 2005 has been disclaimed.

[21] **Appl. No.:** 39,812

[22] **Filed:** Apr. 13, 1987

**Related U.S. Application Data**

[62] Division of Ser. No. 748,388, Jun. 25, 1985, abandoned.

[51] **Int. Cl.<sup>4</sup>** ..... B32B 9/00; D02G 3/00

[52] **U.S. Cl.** ..... 428/391; 428/375;  
428/378; 428/379; 428/392

[58] **Field of Search** ..... 428/379, 378, 415, 375,  
428/391, 392

[56] **References Cited**

**U.S. PATENT DOCUMENTS**

3,473,950	10/1969	Wong	428/375
3,969,299	7/1976	Burns et al.	428/268
4,110,094	8/1978	Motsinger	427/314
4,219,457	8/1980	Taniguchi et al.	428/375
4,295,871	10/1981	Droux et al.	428/378
4,330,444	5/1982	Pollman	428/378
4,347,278	8/1982	Flautt et al.	428/391
4,436,848	3/1984	Haines et al.	428/378
4,448,910	5/1984	Haines et al.	428/378
4,448,911	5/1984	Haines et al.	428/378
4,457,785	7/1984	Hsu et al.	162/156
4,461,804	7/1984	Motsinger et al.	428/378
4,518,653	5/1985	McWilliams et al.	428/378

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

850726 9/1970 Canada  
2077275 12/1981 United Kingdom

**OTHER PUBLICATIONS**

Technical Leaflet from Savid Chemical Co., Como, Italy, pp. 14-22, 40.  
The Model 1700 Series FTIR Spectrometers, Perkin-Elmer.

*Primary Examiner*—Sharon A. Gibson  
*Attorney, Agent, or Firm*—Kenneth J. Stachel

[57]

**ABSTRACT**

Fast controlled wettability of glass fibers in a polymeric matrix is achieved by controlling the amount of unsaturation in the components of the chemical treatment present on the glass fibers. Glass fibers treated with an aqueous chemical treating composition having a polar thermoplastic film forming polymer, coupling agent and lubricant have these components with an amount of aliphatic unsaturation of less than 1.5 double bonds per mole of polymer or compound and a ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation of not greater than 0.1. For the polar thermoplastic film forming polymer, the viscosity of the polymer is less than 10,000 centipoise and the aliphatic unsaturation can be controlled by limiting the amount of unsaturation on the monomer and also controlling the amount of solvent used in emulsifying the polymer in water. Also the components of the aqueous chemical treating composition have limited amounts of any component which is chain extension inducing or condensation reaction inducing.

**10 Claims, 3 Drawing Sheets**

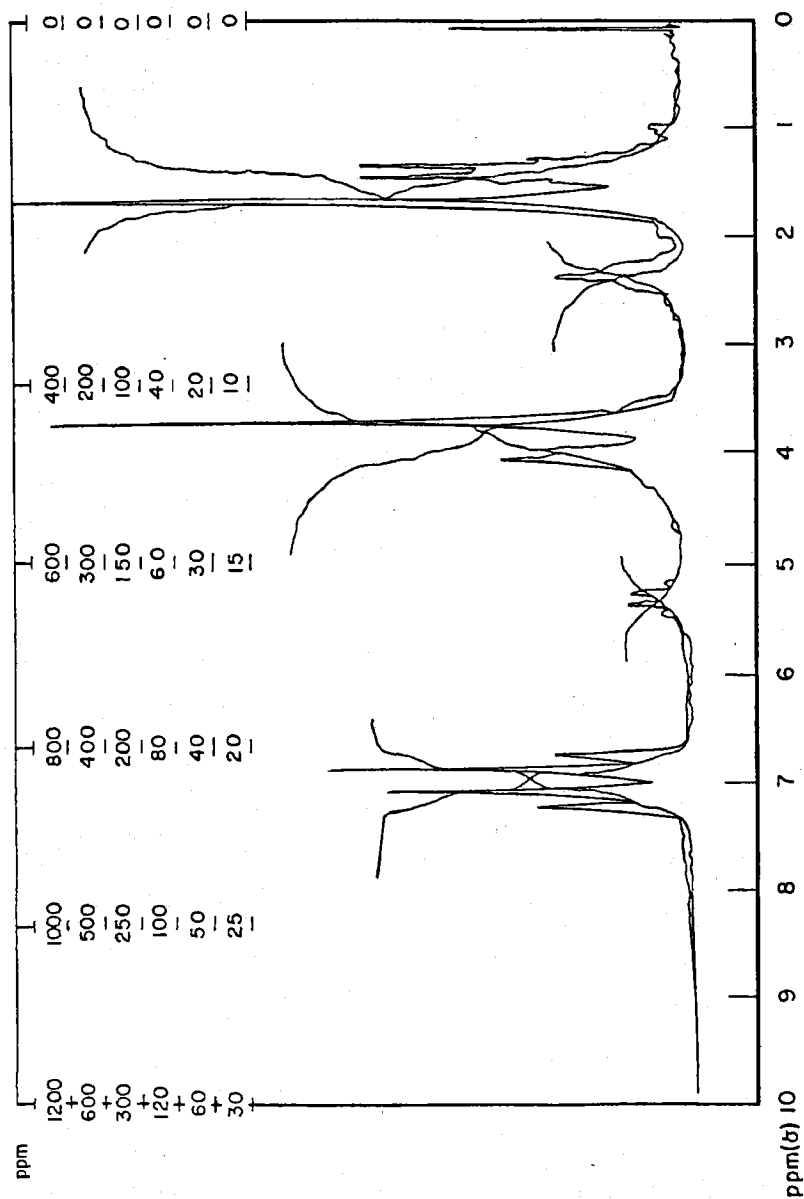


FIG. 1



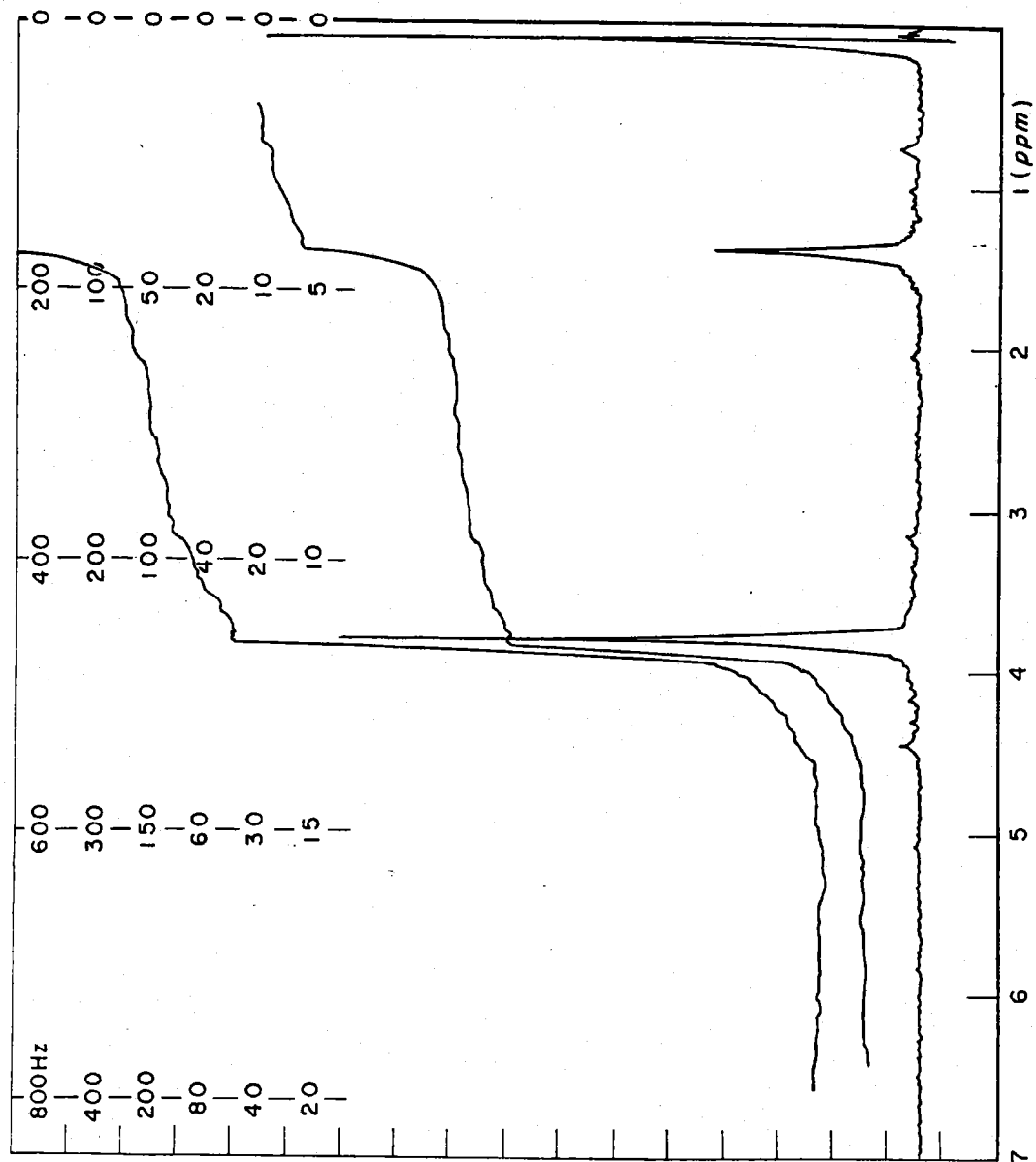


FIG. 2

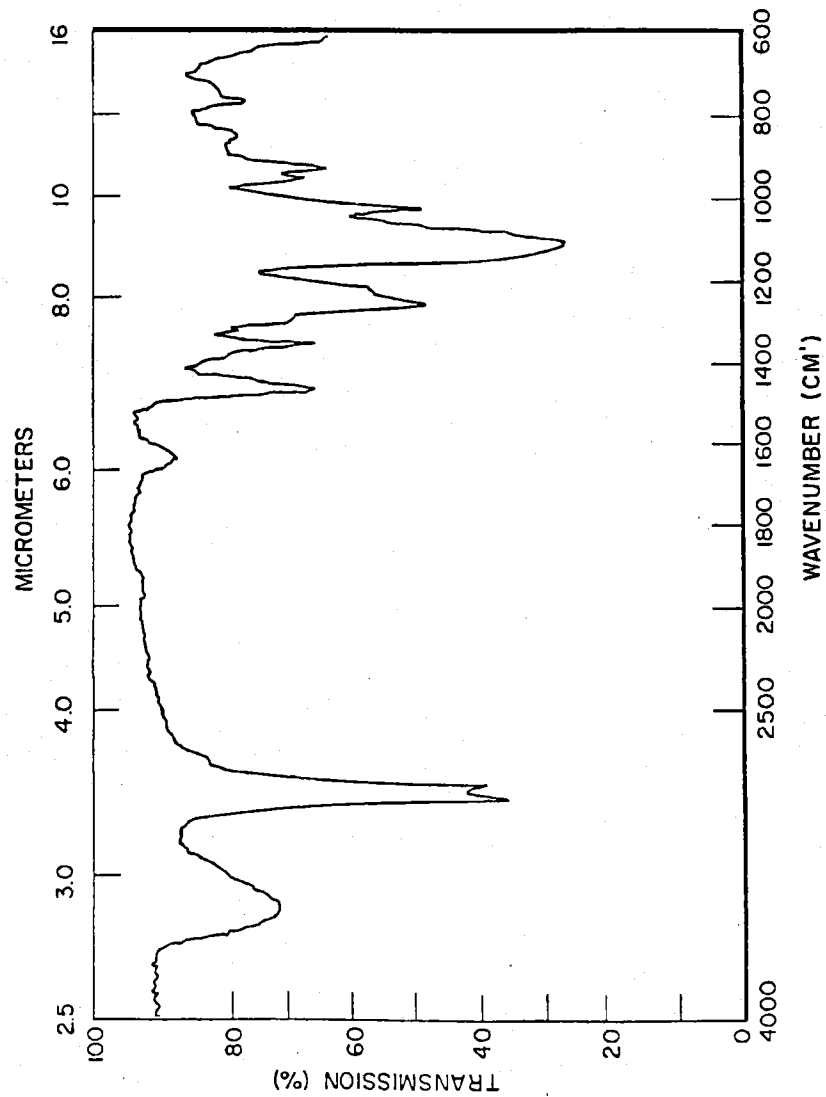


FIG. 3

# GLASS FIBERS WITH FAST WETTABILITY AND METHOD OF PRODUCING SAME

This application is a division of application Ser. No. 748,388, filed June 25, 1985, now abandoned. The present invention is directed to glass fibers treated with an aqueous chemical treating composition to produce fast wettable glass fibers for polymeric matrices and the method of producing said glass fibers.

The reinforced plastics industry has been using glass fibers in various forms for reinforcing polymeric matrices to produce myriad products. For instance, glass fibers have been used in the forms of continuous and chopped filaments and strands and mats and rovings and woven and nonwoven fabrics and needled mats to reinforce polymers. Thermoplastic polymeric matrices have been reinforced with the various form of glass fibers in producing such products as injection molding products, spray-up molding products and the like molding products.

In producing glass fibers for polymeric reinforcement, the glass fibers are attenuated from molten streams of fiberizable glass material from a bushing or a like device connected to a furnace containing molten fiberizable glass material. The glass fibers are attenuated by a winder, which collects gathered filaments into a package, and/or rollers, which pull the fibers before they are collected and chopped. In the process for producing glass fibers, a chemical treating composition is applied to them shortly after they are attenuated as the molten streams of glass. The chemical treating composition is usually an aqueous composition, which traditionally contains film forming materials, coupling agents and lubricants. The chemical treating composition is needed to retard intrafilament abrasion of the glass fibers, when they are gathered into a bundle of glass fibers or strands and to make the glass fibers compatible with the polymeric matrices that they are to reinforce. Typically, the chemically treated glass fibers are dried either in the package form or in the chopped strand form before they are used for reinforcing polymeric matrices.

The chemically treated glass fibers when used to reinforce polymeric matrices should possess certain characteristics such as good choppability for dispersibility in a matrix polymer, when the glass fibers are used as chopped strand, good solubility in the matrix polymer for fast wettability and low fiber prominence. Various degrees of wettability may be desired in using glass fibers to reinforce polymeric matrices. One example is where there is a desirability to have fast wettability of the glass fibers in a process having fast operating speeds in contacting the glass fibers with the polymer that is to be the matrix of the fiber reinforced polymeric material. Wettability means that the matrix polymer encapsulates the glass fibers and very little, if any, bare glass is visible through the cured fiber reinforced polymeric material. Wettability during production of the glass fiber reinforced polymeric material is a measure of the apparent intimacy of contact between the polymeric matrix and the glass fibers. If the glass fibers are not intimately wet-out following the application of the glass fibers to the polymeric matrix, this may affect adversely the processability, curing characteristics and surface properties of the final cured fiber reinforced polymeric material. For instance, in processing of panels of fiber reinforced polymeric material, the wet-out of the chopped

glass fiber strand or bundles of fibers must occur within a short time before the polymeric matrix containing the chopped glass fibers is cured in a processing line. Therefore, the speed of the wet-out of the chopped glass fiber strands or bundles of fibers is an important criteria in producing such products as fiber reinforced panels. Any retardation of the speed of wet-out of the chopped glass fiber strands would not be advantageous in processing panels of fiber reinforced polymeric materials. In some instances, it may not be desirable to have the chemically treated glass fibers wet-out as fast as possible in the polymeric matrix. For instance, in the processing of thermosetting bulk molding compound, the glass fibers are in contact with the polymeric matrix for longer periods of time, and they do not require fast wetting characteristics.

It is the object of the present invention to provide strands of glass fibers which have a high degree of wettability. It is a further object of the present invention to provide a method of producing glass fibers, wherein the wettability of the glass fibers is controlled to have a desired rate of wettability.

## SUMMARY OF THE INVENTION

The foregoing objects are accomplished by the glass fiber strands and method of the present invention. The glass fiber strands have glass fibers that are treated with an aqueous chemical treating composition. The aqueous chemical treating composition has an aqueous emulsion of thermoplastic film forming polymer with polar functionality and with an equivalent viscosity of less than 10,000 centipoise, lubricant and coupling agent. The aqueous emulsion of the thermoplastic film forming polymer has an average amount of aliphatic unsaturation of less than around 1.5 aliphatic double bonds/mole of polymer and has a ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation not to exceed 0.1. The ratio is determined by IR absorptivity on film dried at room temperature either by air or under vacuum. Also the value of the ratio of 0.1 is when the polymer has an average amount of 1.5 aliphatic double bonds per mole. In addition, the aqueous chemical treating composition has a low amount of any condensation crosslinking inducing and chain extension inducing reactants. For a slower rate of wetting, the aqueous emulsion of the thermoplastic film forming polymer can have a higher amount of aliphatic unsaturation and a ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation of greater than 0.1 with progressive slower rates of wetting being accomplished with the higher amounts and ratios.

The method of the present invention involves controlling the wettability of the glass fibers, wherein the glass fibers have a dried residue of an aqueous chemical treating composition. The aqueous chemical treating composition has an aqueous emulsion of one or more polar functional film forming polymers, lubricant and coupling agent. The method involves the formulation of the aqueous chemical treating composition to have an average amount of aliphatic unsaturation of less than around 1.5 double bonds/mole for each component in the composition to have a ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation of not greater than 0.1 for each component for faster wetting glass fibers and greater than 0.1 for progressively decreasing rates of wettability, and to have for the composition less than 1 weight percent based on the aqueous composition of any chain extension or condensation crosslinking inducing reactants. The method further involves the treatment of the

glass fibers with the formulated aqueous chemical treating composition, the collection of the glass fibers and the drying of the glass fibers at conditions to remove moisture and to discourage any crosslinking reactions between the components of the aqueous chemical treating composition.

#### A BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a NMR curve for Nexoil 954 material.

FIG. 2 is a NMR curve for Nexoil AO 5620 material.

FIG. 3 is an IR curve of dried film cast from Nexoil AO 5620 material.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Aqueous dispersible, or emulsifiable polar functional thermoplastic film forming polymers include esterified epoxy or epoxidized polyester film forming polymers useful for treating glass fibers. These polymers and others having carboxyl, ester, and other carbonyl, non-charge containing polar groups are well known in the art. These film forming polymers can be internally emulsifiable or dispersible and/or externally emulsified or dispersible by any method known in the art. The internally emulsifiable or dispersible film forming polymers have solubilizable moieties attached to the polymer molecule. For instance, ethylene oxide repeating units can be incorporated into the polymeric chain or unesterified carboxylic groups can be pendant from the chain. In producing these polymeric materials by any method known to those skilled in the art, unsaturation may be introduced into the polymeric chain. Also if organic cosolvents are used with the polar thermoplastic polymers for emulsification or dispersion of the polymers in water, the organic solvent may result in some unsaturation in the emulsified or dispersed system. In utilizing these polymeric film formers in aqueous solutions for treating glass fibers which are to be used to reinforce thermoplastic polymeric matrices, the unsaturation can be detrimental. The aliphatic unsaturation reduces the wettability of the chemically treated glass fibers to polymeric matrices such as saturated and unsaturated polyester matrices.

A nonexclusive example of a suitable polar thermoplastic film forming polymer is an aqueous soluble, dispersible or emulsifiable bisphenolic polyester polymer like one formed from bisphenol A, butene diol or maleic anhydride or maleic acid and adipic acid with internal and/or external emulsification through the use of a polyalkylene polyol such as polyethylene glycol. Preferably, the polyester is internally emulsified through ethoxylation for a polymer with a weight average molecular weight in the range of about 30,000 to about 45,000 and has a polydispersity index  $M_w/M_n$  of 2 or less. Preferably, this type of bisphenol polyester polymer is the sole film forming polymer in the aqueous chemical treating composition. An example of such a polymer is the single aqueous emulsion of alkoxyated bisphenol polyester resin commercially available under the trade designation Nexoil® 954 and manufactured by Savid, Como, Italy. The properties of the Nexoil® 954 resin are as follows: appearance—milky liquid, solids content— $46 \pm 3\%$ , pH—3–5, viscosity at 23° C.— $2000 \pm 500$  cps. The aliphatic unsaturation introduced into such a polymer by the butene diol or maleic anhydride or acid should result in aliphatic unsaturation of not more than 1.5 double bonds/mole of polymer. Also the ratio of aliphatic unsaturation to aromatic

unsaturation should be less than 0.1 and preferably around 0.07 or less. The amount of aliphatic unsaturation and the ratio can be controlled by any method known to those skilled in the art of polymerization. For example, the amounts of the various monomers can be controlled in the ratio of monomers with and without aliphatic unsaturation. An NMR curve for the Nexoil® 954 resin emulsion is shown in FIG. 1. The NMR was performed on a Varian EM-360 MHz proton NMR Spectrometer with a sweep time of 5 minutes and sweep width of 10 ppm and an end of sweep of 0 ppm and a zero reference of tetramethylsilane (TMS) and an ambient sample temperature and with  $DCCL_3$  solvent. The amount of the polar thermoplastic film forming polymer in the aqueous treating composition can be in the range of about 1 to about 20 weight percent of the solids of the aqueous treating composition.

Additional nonexclusive examples of bisphenolic polyester resins are those available in an aqueous emulsion form under the trade designation Nexoil® 952 from Savid. The aqueous emulsion of the Nexoil® 952 material is an anionic emulsion that has a liquid, milky appearance with a solid content of  $40 \pm 2$  percent and a pH in the range of 4 to 5. The viscosity at 23° C. is 40 to 100 centipoise and the lowest pH threshold value of the thinned emulsion (8 percent solids content) is 4. The Nexoil® 952 material is very soluble in styrene and compatible with polyester resins. Another example of the film forming polymer is a high molecular weight saturated epoxy ester which is water soluble, emulsifiable or dispersible. Commercially available high molecular weight saturated epoxy ester in a water emulsion is available from Savid Company under the trade designation Nexoil® 961 material. This material is a nonionic emulsion having a liquid milky appearance and a solids content of  $30 \pm 2$  percent and a pH in the range of 4 to 5.5 with a viscosity at 23° C. of 200 to 500 centipoise and the solid resin has a hydroxyl number of  $100 \pm 10$ , an acid number of  $10 \pm 2$  and an epoxy equivalent of  $9,000 \pm 1,000$ . Generally, any of the bisphenol type polyester resins which are soluble, emulsifiable or dispersible in water with anionic, nonionic or cationic emulsifiers can be used as long as their amount of unsaturation is not greater than 1.5 and their ratio is less than 0.1. Also, generally, any esterified epoxy resin which is water soluble, emulsifiable or dispersible by anionic, nonionic, or cationic emulsifiers can be used as the polar thermoplastic film forming polymer, where the amount of unsaturation and ratio are controlled. The esterification of epoxy resins can be performed by reaction with carboxylic acids to esterify the epoxy group to form the hydroxy ester, although any other reaction known to those skilled in the art for producing epoxy esters or esterifying epoxy resins can be used.

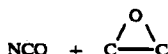
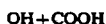
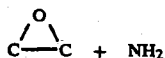
In producing the aforementioned esterified epoxy resins or epoxidized polyester resins, the starting materials in the process are controlled by any method known to those skilled in the art to produce the film forming polymer with an amount of aliphatic unsaturation of 1.5 double bonds/mole of polymer or less and preferably about 1.14 to 1.4 with a ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation of not greater than 0.1. For instance, the monomer raw materials can be used in such ratios that any unsaturated raw material does not contribute to the polymeric material in such a great extent to increase the ratio over 0.1 or to yield an amount of unsaturation of greater than 1.5.

The method of determining the amount of unsaturation per mole of polymer can be by any method known to those skilled in the art. For example, numerous wet chemical analytical techniques are known, where the double bonds are hydrogenated, halogenated and the like and the uptake of hydrogen or halogen is measured.

The method of determining the ratio can be any method known in the art, but the method preferably involves utilizing a Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR). For a given dried polymer film sample, the absorbance at 1647 reciprocal centimeters is recorded and the absorbance at 1608 reciprocal centimeters is recorded. Then the ratio of the aliphatic unsaturation to the aromatic unsaturation, or the ratio of absorbance at 1647 reciprocal centimeters to that of the absorbance at 1608 reciprocal centimeters is obtained by dividing absorbance at 1647  $\text{cm}^{-1}$  by that at 1608  $\text{cm}^{-1}$  to give the ratio which should be less than 0.1 and preferably less than 0.07. This approach determines the relative degree of alkene unsaturation in each film by obtaining the absorbance at 1647  $\text{cm}^{-1}$  and dividing this absorbance by that absorbance associated with  $\text{C}=\text{C}$  in plane vibration of aromatic structures. It is preferred in obtaining the absorbance values at the designated wavelengths that the values are used from the FTIR's data station and not interpolated from the charts. When other techniques are used to determine the ratio the value of the ratio may be other than 0.1. As long as this other value for the ratio is equivalent to the 0.1 or less value as achieved by the FTIR method, the benefits of the present invention can be achieved.

The aqueous chemical treating composition should not have any other components that are outside the range of amounts for aliphatic unsaturation and the range of values for the ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation. Each additional compound in the aqueous chemical treating composition should have an aliphatic unsaturation of less than 1.5 double bonds/mole of compound. Also the ratio for each compound should not exceed 0.1.

In addition, the aqueous chemical treating composition should not have any large amounts, i.e., greater than 1 weight percent of the aqueous chemical treating composition of polymer chain extending and condensation crosslinking inducing reactants. Preferably the aqueous chemical treating composition is essentially free of these materials. Nonexclusive examples of these materials include catalysts that induce such reactions with the material already present in the treating composition and reactants having moieties such as the following that could undergo condensation reaction:



These types of reactions should be kept to a minimum to provide a low crosslink density to promote wettability.

Any saturated and noncondensation reacting material usually found in aqueous chemical treating composition for glass fibers can also be present in the aqueous chemi-

cal treatment of the present invention. Nonexclusive examples include various organo silane coupling agents, various lubricants and processing aides. In utilizing these other materials in producing an aqueous chemical treating composition for glass fibers, a certain amount of aliphatic unsaturation can be tolerated as long as it does not take the ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation above 0.1 for the aqueous chemical treating composition.

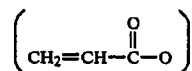
Examples of particular components that can be utilized to formulate the aqueous chemical treating composition are those having an amount of aliphatic unsaturation of less than around 1.5 double bonds/mole of compound and having a ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation of not greater than 0.1 include: epoxidized polyester film forming polymer, an organo silane coupling agent, a lubricant and an antistatic agent and water. For instance, in addition to the Neoxil® 954 film forming polymer, the aqueous chemical treating composition can also have epoxy resins produced from aliphatic glycidyl ethers. Also, epoxy resins produced by the reaction of monoepoxy compounds with themselves or other epoxy generating compounds can be used, for example, unsaturated monoepoxy compounds may be homopolymerized through the unsaturation to produce polyepoxy polymer like poly(allyl glycidyl ether). Particularly, suitable epoxy resins are the phenolic epoxies which are obtained by the reaction of a stoichiometric excess of an epihalohydrin such as epichlorohydrin with a polyhydric phenol such as bis(4-hydroxyphenol)-2,2-propane, bis(hydroxyphenyl) methane which is obtained by the acid condensation of two moles of phenol with one mole of formaldehyde, hydroquinone, resorcinol or with polyhydroxy alcohol such as polyalkylene glycols, sorbitol, glycerol and the like. By varying these portions of the epihalohydrin, polyhydroxy compound and/or by varying the reaction conditions, compounds of low, intermediate or higher molecular weights may be produced which range from liquids to solids. Useful commercially available epoxy resins include that available from Shell Chemical Corporation under the trade designation Epon® 828 epoxy resin, and the epoxies available from Ciba-Geigy under the trade designation Araldite® resins, and from Dow Chemical Company under the trade designations D.E.R. or D.E.N. resins, and the Epi-Rez® resins available from Celanese Polymer Specialties Company. A suitable epoxy-containing copolymer which can be used is the epoxidized polyvinyl acetate copolymer available from National Starch under the trade designation 1971 resin.

The aqueous soluble, dispersible or emulsifiable epoxy-containing polymer can have an emulsion or dispersion produced with any suitable surfactant having or not introducing more than the 1.5 double bonds/mole of polymer for aliphatic unsaturation or more than the 0.1 ratio of aliphatic to aromatic unsaturation known to those skilled in the art. For example, epoxy resins produced from aliphatic glycidyl ethers. Also, epoxy resins produced by the reaction of monoepoxy compounds with themselves or other epoxy generating compounds can be used, for example, unsaturated monoepoxy compounds may be homopolymerized through the unsaturation to produce polyepoxy polymer like poly(allyl glycidyl ether). Particularly suitable epoxy resins are the phenolic epoxies which are obtained by the reaction of a stoichiometric excess of an

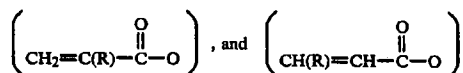
epihalohydrin such as epichlorohydrin with a polyhydric phenol such as bis(4-hydroxyphenyl)-2,2-propane, bis(hydroxyphenyl) methane which is obtained by the acid condensation of two moles of phenol with one mole of formaldehyde, hydroquinone, resorcinol or with polyhydroxy alcohol such as polyalkylene glycols, sorbitol, glycerol and the like. By varying these portions of the epihalohydrin, polyhydroxy compound and/or by varying the reaction conditions, compounds of low, intermediate or higher molecular weights may be produced which range from liquids to solids. Useful commercially available epoxy resins include that available from Shell Chemical Corporation under the trade designation Epon® 828 epoxy resin, and the epoxies available from Ciba-Geigy under the trade designation Araldite® resins, and from Dow Chemical Company under the trade designations D.E.R. or D.E.N. resins, and the Epi-Rez® resins available from Celanese Polymer Specialties Company. A suitable epoxy-containing copolymer which can be used is the epoxidized polyvinyl acetate copolymer available from National Starch under the trade designation 1971 resin.

The aqueous soluble, dispersible or emulsifiable epoxy-containing polymer can have an emulsion or dispersion produced with any suitable surfactant known to those skilled in the art. For example, one or more surfactants which are condensates of ethylene oxide with hydrophobic bases formed by condensation with propylene oxide with propylene glycol can be used. For example, the Pluronic® F-108 surfactant manufactured by BASF Wyandotte Industrial Chemical Group can be used to form a suitable emulsion or dispersion.

In addition to the aqueous soluble, dispersible or emulsifiable film forming polymer, the aqueous treating composition also has present one or more acryloxy-containing or methacryloxy-containing organo-functional coupling agents. The coupling agents can be organo-functional silane coupling agents or organo-functional Werner compounds and the like having on the organofunctional portion of the molecule the following moiety:



as well as methacryloxy and substituted acryloxy residues such as:



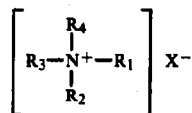
where R is a lower alkyl group having up to 4 carbon atoms. A nonexclusive example of such a coupling agent is methacryloxy alkyl trialkoxy silane. The alkoxy group and the alkyl group have from one to five carbon atoms for the alkyl group. Preferably, the methacryloxyalkyl trialkoxy silane is methacryloxypropyltrimethoxy silane. The methoxy groups of the methacryloxypropyltrimethoxy silane must be hydrolyzed before the silane is incorporated into the aqueous treating composition. This is accomplished by adding an essentially hydrocarbon organic acid such as acetic acid to the coupling agent and stirring for a sufficient time and at a sufficient temperature to hydrolyze one or more of the SiOCH<sub>3</sub> groups to form methanol and one

or more SiOH groups. Sufficient water is used in the hydrolysis to impart sufficient activity to the acetic acid. The amount of silane coupling agent used in the aqueous treating composition is an effective coupling amount in the range of about 0.1 to about 10 weight percent of the solids of the aqueous treating composition, where the larger quantities are ordinarily used at controlled humidity conditions.

In addition to the foregoing components of the aqueous chemical treating composition, there is a glass fiber cationic lubricant in an effective lubricating amount. The lubricants are those which impart lubricity to the glass fibers and gathered bundles of glass fibers and strands and which are water soluble cationic materials. Examples include acid solubilized, fatty acid amides such as stearic amide. The fatty acid amides are both saturated and unsaturated and the acid group contains from 4 to 24 carbon atoms. Also, anhydrous acid solubilized polymers of the lower molecular weight unsaturated fatty acid amides are included. Also included are the alkyl imidazolines, which are formed by reaction of fatty acids with polyalkylene polyamines under conditions to produce ring closure. A particularly suitable cationic lubricant is a polyamino amide material having an amine value of about 200 to 800 that is preferably prepared by using fatty acids at least one of which is pelargonic acid. Also this material can be solubilized further with acetic acid. A nonexclusive example of such a material is the polyalkyleneimine partially amidated with fatty acids like pelargonic acid that is commercially available from Emery Industries, Inc. under the trade designation Emerylube® 6717. This material is a viscous liquid with a pour point of 55 at 25° C., a density in lbs/gallon of 8.3, a Gardner color of 10, a cloud point of less than 25° C., a flash point of 540° F. (282° C.) and is soluble in water and dispersible in mineral oil. Another suitable material is manufactured under the trade designation Cirrasol® 185A which is an anhydrous material with a deep reddish amber color which is a viscous liquid at room temperature. It is water dispersible and a one percent solution has a pH of about 8.9 to about 9.4. When the cationic water soluble glass fiber lubricant contains a reactable nitrogen group, the effective amount of the lubricant should be limited to substantially prevent any crosslinking of any epoxy-containing polymer that may be present by the nitrogen-containing groups of the glass fiber lubricant. Generally, the effective amount of the glass fiber cationic lubricant is in the range of about 0.05 to about 0.5 weight percent of the aqueous chemical treating composition.

In addition to having chemically treated glass fibers that have desired characteristics for reinforcing polymeric matrices, the treated glass fibers must be processable into the reinforced product. Reinforced plastic panels are produced with chopped strand reinforcement. The glass fibers are produced initially as continuous fibers and they are subsequently chopped. When the fibers or strands or rovings are chopped from dry continuous material, an abundance of static and chopper cling can ruin the processability of the glass fibers for producing the reinforced panels. To overcome any static and assist in reducing chopper cling, the aqueous chemical treating composition has an antistatic agent that is a cationic organic quaternary ammonium salt having alkoxy moieties. Generally, the cationic organic

alkoxylated quaternary ammonium salt antistatic agent has a formula such as:



wherein one or more moieties of  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  can be the same or different alkoxy moieties with or without methylene groups and with a terminal alcoholic group such as:

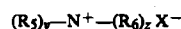


wherein  $R'$  is a methylene group ( $CH_2$ ) and  $n$  is an integer from 0 to 10 or more; and wherein  $R''$  is an ethylene group or propylene group or mixture thereof and  $b$  is an integer from 1 to 10 or more; and wherein  $R'''$  is hydrogen or a lower alkyl group having one to ten carbon atoms.

When less than four of the groups  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  are alkoxy groups, the remaining non-alkoxy groups  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  are alkyl groups having 1 to 30 carbon atoms.

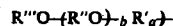
$X^-$  can be any organic or inorganic counter ion such as carboxylic, sulfonate, phosphate and halide ion. This antistatic agent can be produced by any method known in the chemical art for producing quaternary ammonium salts with alkoxy moieties.

Preferably, the cationic organic alkoxylated quaternary ammonium salt antistat has a formula such as



wherein

$R_5$  is the same alkoxy moiety such as:



where  $R'$  is methylene ( $CH_2$ ) and  $a$  is an integer of 1 to 5, and

where  $R''$  is ethylene and  $b$  is an integer from 2 to 8, and where  $R'''$  is hydrogen or a methyl group, and

wherein  $y$  is an integer of 3 or 4, and wherein when  $y=3$  then  $Z=1$  and when  $y=4$  then  $Z=0$ , and

wherein  $R_6$  is a long chain alkyl having 6 to 25 carbon atoms, and

wherein  $X^-$  is  $Cl^-$  or  $Br^-$ , and

wherein preferably the acid number of the material is at least 10.

A nonexclusive example of the cationic organic alkoxylated quaternary ammonium salt antistatic agents include the material commercially available under the trade designation Neoxil® AO 5620 material available from Savid S.p.A., Como, Italy. This material has the NMR curve of FIG. 2, a molecular weight of 1010 Mn and 1140 Mw, an acid number of 10-20 mgr KOH/p and a pH for 1 percent solution in water of 4-6. The IR of FIG. 3 was obtained from a dried film cast from the Neoxil® AO 5620 material.

The NMR of FIG. 2 was performed on a Varian E-360 60 MHz proton NMR Spectrometer where the spectrum amplitude was 80, the filter was 0.1 sec., the RF power was 0.05 mg., the sweep time was 5 minutes, the sweep width was 10 ppm with an end of sweep at 0 ppm, and the nucleus was hydrogen, and the zero refer-

ence was tetramethylsilane (TMS) and with an ambient sample temperature and with  $DCCl_3$  solvent.

The amount of antistatic agent is enough to provide both an antistatic effect and an effect in the reduction in chopper cling without resulting in matchsticking nor in detrimentally affecting weatherability. The amount of the organic quaternary ammonium antistat generally is at least an amount of around 0.05 weight percent of the aqueous treating composition. Too large an amount of the organic quaternary ammonium antistat leads to increased chopper cling and is therefore, detrimental rather than beneficial. Generally, the amount of the organic antistat is in the range of about 0.05 to about 0.4, and preferably around 0.05 to around 0.15 weight percent of the aqueous chemical treating composition for clear translucent panel production. Where filled panels are produced, the amount of the organic antistat can range up to the 0.3 or 0.4 weight percent amount.

The aqueous chemical treating composition is essentially free of any inorganic antistatic agents. Nonexclusive examples of such inorganic antistatic agents are chromic chloride, alkali metal and alkaline earth metal chlorides such as lithium chloride and magnesium chloride which detrimentally affected weatherability.

When the choppability of the chemically treated glass fibers results in low static generation but a detrimental quantity of chopper cling, the aqueous chemical treating composition should also have a strand hardening agent. This material should reduce the cling without adversely causing matchsticking or lowering panel clarity. An effective amount of such a strand hardening agent increases strand integrity to decrease chopper cling. The strand integrity should not be increased to too great an extent, since this may result in increased matchsticking. Nonexclusive examples of a suitable strand hardener are self crosslinkable materials including aldehyde condensate polymers such as melamine formaldehyde, hexakis/methylol-containing condensates, monomers, dimers, trimers and higher oligomers, where for the phenol or resorcinol, compounds include cresol and mixtures of its isomers, xylenol or mixtures of its isomers, a mixture of homologs of phenol and dihydric phenols such as resorcinol, cresorcinol, and metaxylorcinol can be used. The aldehyde includes any methylene donor that can be used in lieu of formaldehyde, for example, paraformaldehyde, hexamethylenetetramine, acid aldehyde, furfural and mixtures thereof. The aldehyde or methylol condensates can be used in conjunction with acid or basic catalysts. It is preferred to have one or more melamine formaldehyde resins because of their ease in crosslinking and their compatibility with the other polymers in the composition. A particularly suitable melamine formaldehyde resin is the aqueous melamine formaldehyde resin available from Monsanto Company under the trade designation Resimene 841 which has less than two percent free formaldehyde and less than 5 percent methanol and has a boiling point of 210° F. The Resimene 841 also has a vapor pressure of 95 for methanol and 17.5 for water, a vapor density of 1.11 for methanol and 0.64 for water, a colorless, clear mobile liquid appearance, specific gravity at 77° F. of 1.25 and a percent volatile by volume percent of 29. Another strand hardening agent that may be used is poly(vinyl pyrrolidone). The amount of the strand hardener is any amount equivalent to an amount of melamine formaldehyde resin like Resimene 841 material in the range of at least about 0.1 weight percent

of the aqueous treating composition. An amount in excess of 0.5 weight percent of the aqueous chemical treating composition should not be used because of possible adverse effects on wettability. Preferably, the amount is in the range of around 0.1 to around 0.15 weight percent of the aqueous chemical treating composition. The amount of poly(vinyl pyrrolidone) used should not exceed 0.5 weight percent of the aqueous treating composition, since the poly(vinyl pyrrolidone) may reduce the wet-out characteristics of treated glass fibers and give the treated glass fibers an undesirable degree of hardness.

The aqueous chemical treating composition has a sufficient amount of water to give a total solids for the composition that is sufficient to enable the glass fibers to be treated during their formation with the aqueous chemical treating composition. Generally, the total solids of the aqueous composition is in the range of about 1 to about 30 weight percent and preferably about 3 to about 10 percent. In all events, the amounts of the solid components for an aqueous chemical treating composition should not exceed that amount which will cause the viscosity of the solution to be greater than about 100 centipoise at 20° C. Aqueous solutions having a viscosity of greater than 100 centipoise at 20° C. are very difficult to apply to glass fibers during their formation without breaking the fibers. It is preferred that the viscosity of the size be between 1 and 20 centipoise at 20° C. for best results. Chemical treating compositions with thixotropic gelling or foaming agents can have known viscosities for gels and foams used to treat glass fibers. The pH of the aqueous chemical treating composition is below about 7, and preferably should be in a range of about 4.8 to about 5.2 to maintain the stability of the composition. The aqueous chemical treating composition can be made by combining the components simultaneously or sequentially.

The aqueous chemical treating composition can be applied to any fiberizable glass material such as "E-glass", "621-glass" and low or free boron and/or fluorine derivatives thereof and glass fiber compositions known as "A-glass", "C-glass" and "S-glass". It is preferred when preparing chemically treated glass fibers to be used in the manufacture of clear or translucent polymeric panels that the fiberizable glass composition should result in glass fibers which give a blue hue or cast when they are used to reinforce the acrylic polyester matrix resins. Preferably, the glass fiber compositions give a refractive index for the glass fibers in the range of about 1.5495 to 1.5740. Higher refractive indices for the glass give an undesirable bronze cast to clear panels reinforced with fibers. Most preferably the refractive index for the glass fibers is in the range of 1.5495 to 1.557.

The aqueous chemical treating composition can be applied to the glass fibers by any method known to those skilled in the art such as during the formation of the glass fibers after the glass fibers have cooled to a sufficient temperature to allow the application of the aqueous chemical treating composition. The aqueous chemical treating composition, typically referred to as a sizing composition, is applied to these glass fibers by applicators having belts, rollers, sprays and the like. The treated glass fibers then can be gathered into one or more strands and collected into a package commonly referred to as a forming package. Also, the glass fibers can be collected into one or more strands and chopped as a wet chopped product. Also, the glass fibers can be

gathered into one or more strands and collected as a roving. The glass fibers are dried to reduce their moisture content, and preferably whatever the form of the chemically treated glass fibers, they are dried at temperature and time conditions equivalent to a temperature in the range of about 250° F. (121° C.) to less than 300° F. (149° C.) for 11 hours. The drying can be accomplished in any conventional glass fiber drying oven such as forced air ovens, dielectric ovens, and the like. The dried glass fibers have a dried residue of the aqueous chemical treating composition present on the surfaces of the glass fibers making up the strands. Preferably, the amount of the dried residue on the glass fibers is in the range of about 0.5 to about 1.2 weight percent LOI (loss on ignition).

The dried glass fibers having the residue of the aqueous chemical treating composition can be used in any process for producing polymeric reinforced polymers such as saturated and unsaturated polyesters and epoxies. One process in which the glass fibers are particularly suitable is the formation of clear or translucent acrylic polymer glass fiber reinforced panels. With the high speed commercial operations used in producing glass fiber reinforced clear and translucent panels, the glass fibers with the dried residue of the aqueous chemical treating composition of the present invention is ideally suited. The glass fibers when chopped have very good wet-out in the polymeric matrix within the limitations of the high speed operation for producing the panels. The glass fibers with the dried residue of the aqueous chemical treating composition can be supplied to such an operation as dry chopped glass fiber strand or as roving which is then chopped into the polymeric matrix which is traveling on a conveyor belt on a releasable substrate such as cellophane. The chopped glass fiber strands are dispersed somewhat uniformly over the polymeric matrix and the glass fibers settle and become wet-out in the polymeric matrix. The glass fiber containing polymeric matrix is then cured in a suitable oven to produce the glass fiber reinforced panels. The panels have good clarity with little fiber prominence. The treated glass fibers of the present invention can be used in translucent, unfilled panel systems and also in filled systems such as those having about 12 to around 50 weight percent calcium carbonate filled, pigmented filled and other filled and unfilled polymeric matrix systems.

In the preferred embodiment of the present invention, glass fibers are attenuated from molten batch and have a refractive index in the range of about 1.554 to 1.557 and have B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration of around 5.2 percent by weight. The glass composition of the glass fibers is preferably in weight percent: SiO<sub>2</sub>—55.8, CaO—21, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—14.8, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—5.2, Na<sub>2</sub>O—1.4 and F<sub>2</sub>—0.5, along with trace amounts of materials usually present from batch compounds used to obtain the aforementioned components of the glass. The glass fibers are coated with the aqueous chemical treating composition during the formation of the glass fibers from a multitude of orifices in a bushing of a glass-melting furnace by a belt type binder applicator.

The aqueous chemical treating composition has a single aqueous emulsion having bisphenol polyester film forming polymer available from Savid under the trade designation Neoxil® 954 as the sole polymeric material for film formation. The bisphenol polyester or esterified epoxy film forming polymer has an amount of aliphatic unsaturation of less than 1.4 double bonds/mole of poly-



mer and has a ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation which is preferably less than 0.1 and which is most preferably around 0.07. The preferred silane coupling agent is the gamma methacryloxypropyltrimethoxy silane available from Union Carbide Corporation under the trade designation A174 silane, and the amount of the A174 silane is preferably in the range of about 2.7 to about 5 weight percent of the solids of the aqueous chemical treating composition. The water soluble cationic glass fiber lubricant is preferably the Emerylube® 6717, which is present in an amount of about 1 to 2.5 weight percent of the solids of the aqueous chemical treating composition. The antistatic organic agent that is cationic quaternary ammonium salt with ethoxylation is the Neoxil® AO-5620 antistat which is present as the sole antistat used in an effective amount of about 0.05 to about 0.15 weight percent of the aqueous treating composition. Also it is preferred to have present a strand hardening agent which is Resimene 841 melamine formaldehyde in an amount of around 0.1 to around 0.15 weight percent of the aqueous treating composition. The water which is present to make up the aqueous chemical treating composition is that amount to give a total solids preferably around 5 to 6 weight percent of the aqueous chemical treating composition. The amount of the bisphenol polyester resin is the remainder of the solids from the amounts of the coupling agent, lubricant, antistat and strand hardener. The pH of the aqueous chemical treating composition is preferably in the range of about 5.5 to about 6.2.

The aqueous chemical treating composition is prepared by hydrolyzing methacryloxypropyltrimethoxy silane with acetic acid in an amount of about 1 milliliter of acetic acid for about 20 grams of the silane in a premix tank. The hydrolyzation is performed by adding the acetic acid to about 10 to 20 weight percent of the water to be used in preparing the chemical treating composition and adding the silane to this mixture with stirring until complete hydrolyzation occurs. The cationic glass fiber lubricant is added to hot water 170° F. (76.7° C.) with stirring where the amount of water is about 1 percent of the total amount of water used in preparing the aqueous chemical treating composition in a premix tank. The aqueous emulsion of the bisphenol polyester as about 46 Percent solids is combined with about twice its weight of water in a main mix tank. The hydrolyzed silane and glass fiber lubricant are added to the main mix tank. The cationic organic ethoxylated quaternary ammonium salt antistatic agent is combined with warm water in about a 1 to 16 ratio and added to the main mix tank. Any melamine formaldehyde resin is combined with water in a ratio of about 1 to 300 and added to the main mix tank. A small amount of antifoaming agent like SAG 10 can be added and the mix which has been agitated is diluted to the final desired volume with water. The final pH of the aqueous chemical treating composition is then adjusted to be in the range of about 5.5 to about 6.2 with a compatible organic acid such as acetic acid.

Preferably, the aqueous chemical treating composition is applied to green glass having a refractive index of about 1.555 during the formation of the glass fibers where the fibers have a diameter which can range from about  $10.3 \times 10^{-5}$  to about  $97.5 \times 10^{-5}$  or more inch and preferably is around  $35$  to  $40 \times 10^{-5}$  inch. The aqueous chemical treating composition is applied to the glass fibers to give an add-on of the chemical treating composition in the range of about 0.5 to about 8 percent LOI

(Loss on Ignition). The glass fibers are preferably G, H or K fibers gathered into strands to give constructions like G-67 (or H-55 or K-37) strand or the like. The strands of glass fibers are collected on a winder to produce a roving package and a plurality of the roving Packages are dried in a Michigan oven at a temperature in the range of about 220° to 300° F. (104°–149° C.) for 11 hours. The roving can then be used in a process for producing clear or translucent acrylic polyester or epoxy panels by chopping the roving into chopped strand having a length of about 1/16 of an inch to 2 inches, preferably 1 inch. The chopped strands fall into the matrix resin which is present on a moving conveyor with a release substrate such as cellophane separating the matrix from the conveyor belt. The chopped glass fiber strand containing matrix resin is conveyed to an oven where the panels are heated to cure.

The invention and preferred embodiment are further illustrated by the following examples.

#### EXAMPLE I

A 50 gallon (189.27 liter) aqueous chemical treating composition was prepared with the components of Table I. The composition was used to treat glass fibers as described in the preferred embodiment.

TABLE I

Component	Wt. in grams	Wt % Solids	Weight % of Aqueous Treating Composition
Gamma-methacryloxypropyltriethoxy silane	380	2.7	0.16
Acetic acid	25	—	0.01
Water for silane	22720	—	—
Cationic glass fiber lubricant (Emery® 6717)	151.5	1.4	0.08
Water for lubricant	1895	—	—
Aqueous emulsion of bisphenol A type polyester polymer (Neoxil® 954 resin)	22,720	93.2	5.5
Organic quaternary ammonium antistat (Neoxil® AO-5620)	284	2.5	0.15
Water to result in volume of 50 gallons	—	—	—

The glass fibers had the glass composition of the preferred embodiment and had filament diameters of H or K and were constructed into glass fiber strands having a construction of H-55 or K-37 which were dried at the temperatures of the preferred embodiment. The dried strands were chopped into lengths of about 2.54 cm. These dried chopped glass fiber strands were added to an acrylic polyester matrix by the aforescribed process to produce translucent panels.

Table I shows the amount of aliphatic unsaturation, ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation and molecular weight averages for the aqueous emulsion of the esterified epoxy film forming polymer Neoxil® 954 material in Dowanol solvent and the resulting wettability of the glass fibers in polyester thermoplastic matrix.

TABLE 1

Aqueous emulsion of esterified epoxy film forming polymer (Neoxil ® 954)	Ratio of aliphatic unsaturated to aromatic unsaturation 1st sample/ 2nd sample	Amount of aliphatic unsaturation double bonds/mole of polymer	Molecular Weight Average gms/mole	Wettability in Average	
Example 1	0.0694/0.0713	—	20.6	31.0	Good
Illustrative Example 1	0.1172/0.1146	1.55	25.3	36.3	Bad
Example 3	0.0648/0.0720	1.14	22.1	37.5	Good
Illustrative Example 2	0.0918/0.1022	—	23.9	37.4	Bad
Example 5	0.0694/0.0713	1.14	24.6	37.9	Good
Example 6	0.0710/0.0592	—	24.1	37.1	Good
Example 7	0.09/0.1	1.33	28.1	42.3	Marginally Good
Example 8	0.0650/0.0770	1.28	—	—	Good

The amount of aliphatic unsaturation can be determined by any method that is well known to those skilled in the art. The values are percentages related to carbon-to-carbon double bonds based on 100 parts of solid resin.

The ratio of aliphatic to aromatic unsaturation was determined at the following wavelengths and in accordance with the following calculation:

Absorbance at wavelength  $X$  = (maximum peak value) —  
(sum of 2 minimum values for peak divided by 2)

Example 5 from Table 1

ABSORBANCE AT  $1647\text{ CM}^{-1}$  = .0260 —

$$\frac{.0209 + .0194}{2} = .0058$$

ABSORBANCE AT  $1608\text{ CM}^{-1}$  = .1045 —

$$\frac{.0269 + .0194}{2} = .0813$$

$$\frac{A-1647\text{ CM}^{-1}}{A-1608\text{ CM}^{-1}} = \frac{.0058}{.0813} = .0713$$

The molecular weight averages were determined by gel permeation chromatography.

The wettability was determined by visually observing the time for disappearance of the strand chopped onto polymer matrix in a panel roving line. When the chopped strand wetted out in up to 3 minutes, it was noted as "Good" and when it wetted out in 5 to 6 minutes, it was noted as "Bad". Various dried strands having glass fibers treated with the different film forming polymers of Table 1, where each was present in an aqueous sizing composition as in Example I were comparatively tested for wettability.

With the amount of aliphatic unsaturation and the ratio of the aliphatic to aromatic unsaturation given in Table 1 for the film forming polymer, fast wettability could be obtained. The fast wettability was of the chopped chemically treated glass fiber strands in the matrix polymer. With a value of aliphatic unsaturation over 1.5 double bonds/mole of polymer and a ratio of aliphatic to aromatic unsaturation of more than 0.1, the wettability was bad.

I claim:

1. A method of controlling the wettability of glass fibers in polyester matrices, wherein the glass fibers have a dried residue of an aqueous chemical treating composition having an aqueous emulsion of a thermoplastic film forming polymer having polar functionality, lubricant and coupling agent, comprising:

a. formulating the aqueous chemical treating composition with nonaqueous components that have an amount of unsaturation of less than an average of 1.5 aliphatic double bonds per mole of each nona-

queous component and that result in a ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation of not greater than around 0.1 as measured by IR absorptivity in film dried at room temperature where each component has less than an average of 1.5 aliphatic double bonds per mole for faster wetting of the glass fibers in the polymeric matrix and with higher values of the amount of unsaturation and of the ratio for progressively decreasing degrees of wettability, and to have less than one weight percent based on the aqueous composition of any chain extension inducing or condensation inducing reagents,

b. treating glass fibers with the aqueous chemical treating composition,

c. collecting the glass fibers as strands, drying the glass fiber strands at a temperature to discourage any crosslinking reactions.

2. Method of claim 1, wherein the aqueous chemical treating composition is essentially free of chain extension inducing and condensation inducing reactants.

3. Method of claim 1, wherein the ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation is less than 0.09.

4. Method of claim 1, wherein the ratio of the aliphatic unsaturation to the aromatic unsaturation is less than 0.07.

5. Method of claim 1, wherein aqueous chemical treating composition has a thermoplastic film forming polymer with polar functionality in the aqueous chemical treating composition that is an epoxidized polyester or an esterified epoxy film forming polymer.

6. Method of claim 1, wherein the aqueous chemical treating composition is essentially free of condensation inducing reactants, selected from the group consisting of materials present with the following moieties: carboxylic acid and amine, epoxy and amines, alcohols and carboxylic acid, and isocyanate and epoxy.

7. Method of claim 1, wherein the aqueous chemical treating composition has a thermoplastic film forming polymer that is selected from the group consisting of epoxy epoxidized polyvinylacetate copolymers.

8. Method of claim 1, wherein the aqueous chemical treating composition has an aqueous emulsion of a thermoplastic film forming polymer, lubricant and organo silane coupling agent where each component has a ratio of aliphatic unsaturation to aromatic unsaturation of less than around 0.1 and less than an average of 1.5 aliphatic double bonds/mole.

9. Wettable glass fibers from the method of claim 1.

10. The method of claim 1, wherein the thermoplastic polymer selected from the group consisting of epoxidized polyester and esterified epoxy film forming polymers is the sole film forming polymer in the aqueous chemical treating composition.

\* \* \* \* \*